Série E,
N° d'ordre : 70

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Charles GUILLAUD

1re **THÈSE.** — Ferromagnétisme des alliages binaires de manganèse.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 13 Mars 1943, devant la Commission d'Examen.

MM. G. FOËX, *Président.*
A. KIRRMANN, L. NÉEL } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

1943

SÉRIE E,
D'ORDRE : 70

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CHARLES GUILLAUD

1re **THÈSE.** — FERROMAGNÉTISME DES ALLIAGES BINAIRES DE MANGANÈSE.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Mars 1943, devant la Commission d'Examen.

MM. G. FOËX, *Président.*
A. KIRRMANN, L. NÉEL } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

1943

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen :

A. DANJON, professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire :

E. BATAILLON.

Professeurs honoraires :

E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRÉCHET, H. GAULT, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL, C. HOUARD, E. DE MARGERIE, G. RIBAUD, R. THIRY, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER	Physique générale.
E. TERROINE	Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie.
P. DE BEAUCHAMP	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE	Biologie générale.
R. ROMANN	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOËX	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN	Chimie organique.
H. WEISS	Physicochimie des hydrocarbures.
L. NÉEL	Physique générale.
G. HUGEL	Chimie du pétrole.
R. HOCART	Minéralogie.
A. ROUSSEL	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
R. BONNET	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRÉTIEN	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE	Botanique.
H. FORESTIER	Chimie.
N	Botanique.
N	Mécanique rationnelle.
N	Chimie générale.
N	Analyse supérieure.
N	Physique du Globe.
N	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences :

J. ROTHÉ	Physique du Globe.
CH. SADRON	Physique générale.
PH. L'HERITIER	Zoologie.
J. YVON	Physique mathématique.
L. CAGNIARD	Physique du Globe.
A. HÉE	Botanique.
E. WOLFF	Biologie générale.
CH. EHRESMANN	Mathématiques.
CL. CHABAUTY	Mathématiques générales.
N	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON.

A LA MÉMOIRE

DE

P. WEISS

En témoignage de ma profonde gratitude.

A MONSIEUR

A. COTTON

MEMBRE DE L'INSTITUT

A MONSIEUR

G. FOËX

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE STRASBOURG

Hommage de respectueuse reconnaissance.

Les recherches exposées ci-après ont débuté et ont été poursuivies à l'Institut de Physique de Strasbourg, interrompues par la guerre, elles furent achevées aux Laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique, à Bellevue, en utilisant, en grande partie, l'installation de Strasbourg.

Je rends un hommage de profonde gratitude à la mémoire de P. Weiss, qui m'avait accueilli dans son Laboratoire avec la plus grande bienveillance et qui a porté à mes études l'intérêt le plus précieux.

Qu'il me soit permis de dire ma respectueuse reconnaissance à M. A. Terracher, Secrétaire général de l'Instruction Publique, Recteur de l'Académie de Strasbourg, qui m'a donné toutes facilités pour continuer mes travaux ; à M. Ch. Jacob, membre de l'Institut, Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique ; aux membres du Conseil Supérieur de la Recherche et, en particulier à M. A. Cotton, membre de l'Institut, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée.

C'est pour moi un agréable devoir de remercier M. G. Foëx, M. L. Néel, professeurs à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'intérêt qu'ils prirent à mes travaux.

Mes remercîments vont encore à M. R. Forrer, Chef de travaux a l'Institut de Physique de Strasbourg, dont les conseils et la grande expérience me furent souvent utiles et à M. L. Quevron, Directeur des Laboratoires de Bellevue, pour l'aide qu'il a bien voulu m'accorder en personnel et en matériel.

J'exprime aussi ma gratitude au Conseil de la Faculté des Sciences de Strasbourg pour son bienveillant et généreux appui.

PREMIÈRE THÈSE

FERROMAGNÉTISME

DES

ALLIAGES BINAIRES DE MANGANÈSE

INTRODUCTION.

Objet de ce travail. — Une des difficultés de l'interprétation des propriétés ferromagnétiques vient du petit nombre d'éléments présentant ces caractères. Seuls ont été étudiés jusqu'à présent : le nickel, le fer, le cobalt et, à un degré moindre, le gadolinium.

La grande diversité des phénomènes trouvés rend aléatoire une théorie générale qui, par insuffisance de vérifications, risque de s'égarer sur une voie fausse.

Le manganèse, à l'état métallique, présente un paramagnétisme indépendant de la température, mais il devient ferromagnétique dans certains de ses alliages binaires et ternaires. Les alliages binaires de manganèse, qui n'ont pas encore fait l'objet de recherches systématiques, sont donc susceptibles d'apporter des éléments nouveaux à la connaissance du ferromagnétisme; c'est pourquoi j'ai entrepris leur étude.

Je me suis tout particulièrement attaché à la réalisation d'une bonne définition physique et chimique des alliages étudiés et à l'obtention de cristaux orientés dont les propriétés sont particulièrement importantes pour la théorie.

Je me suis aussi proposé le but d'utiliser les propriétés magnétiques de ces alliages à la détermination de leur diagramme, encore imparfaitement connu.

Ce travail se décompose en trois parties.

Dans la première partie, je décris les nouveaux dispositifs expérimentaux employés, ainsi que les méthodes de préparation à l'état de grande pureté du manganèse, de l'arsenic et des alliages de manganèse.

Dans la deuxième partie, j'expose les résultats de l'étude magnétique des alliages : manganèse-bismuth, manganèse-antimoine, manganèse-étain, manganèse-arsenic.

Enfin, dans la troisième partie, un essai d'interprétation est tenté à la lumière des conceptions actuelles sur le ferromagnétisme.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

GÉNÉRALITÉS.

1. Définitions et méthodes de mesure. — J'ai déterminé les moments magnétiques par la méthode bien connue qui consiste à extraire d'un champ magnétique un ellipsoïde de la substance étudiée, et à mesurer le flux d'induction au galvanomètre balistique.

On trouvera dans les travaux de P. Weiss et R. Forrer [1], tous les détails nécessaires à la technique de ces mesures.

J'ai utilisé, pour la détermination des points de Curie, soit les appareils imaginés par M. R. Forrer, en usage à l'Institut de Physique de Strasbourg, soit l'installation servant à la mesure des moments.

Je désignerai par σ le moment magnétique de l'unité de masse.

J'appellerai saturation absolue, $\sigma_{s,0}$, le moment magnétique que prendrait, au zéro absolu, l'unité de masse placée dans un champ infini, en admettant que ce champ, sans altérer les moments, les dispose tous parallèlement.

Le moment atomique moyen est le produit de la saturation absolue par le poids atomique moyen de l'alliage.

Considérons un alliage de manganèse de masse atomique M, avec un autre élément de masse atomique m, son titre en m est t; la masse 1 de l'alliage contiendra donc $1 - t$ en manganèse. Le titre atomique de l'élément m sera le rapport du nombre d'atomes m au nombre total d'atomes, soit :

$$\tau = \frac{\frac{t}{m}}{\frac{t}{m} + \frac{1-t}{M}},$$

le poids atomique moyen est donné par :

$$P = \tau m + (1 - \tau) M.$$

J'exprimerai les moments atomiques en magnétons théoriques de Bohr ($1\ \mu_B = 5593$ unités ém. c.g.s. par atome-gramme) et en magnétons expérimentaux de Weiss ($1\ \mu_W = 1125{,}6$ unités ém. c. g. s. par atome-gramme.)

2. **Détermination de $\sigma_{\infty,0}$.** — La saturation absolue $\sigma_{\infty,0}$ est obtenue à partir de deux lois d'approche.

a. Loi d'approche en fonction du champ. — La région voisine de la saturation peut être représentée, d'après P. Weiss [1], par :

$$\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{a}{H}\right),$$

où σ_H est l'aimantation dans le champ intérieur H, et σ_∞ sa valeur pour un champ infini.

Quand la substance obéit à cette loi dans un intervalle suffisant, l'extrapolation pour obtenir σ_∞ est sûre, la variation de σ_H en fonction de $\frac{1}{H}$ étant linéaire.

Pour certains alliages que j'ai étudiés, j'ai mis en évidence la relation :

$$\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{b}{H^2}\right);$$

dans ce cas, l'extrapolation est tout aussi certaine en construisant la courbe de σ en fonction de $\frac{1}{H^2}$.

b. Loi d'approche en fonction de la température. - P. Weiss et Forrer [1] ont proposé la loi expérimentale suivante :

$$\sigma_{\infty,T} = \sigma_{\infty,0}(1 - AT^2 - BT^4 + \ldots).$$

En se limitant généralement au terme AT^2 pour les très basses températures, et en portant sur un graphique σ en fonction de T^2, on obtient une droite qui coupe l'axe $T = 0$ au point d'ordonnée σ_0. F. Bloch [2] a établi, par la mécanique ondulatoire, la loi :

$$\sigma_T = \sigma_0 \left(1 - BT^{\frac{3}{2}}\right).$$

Bien que M. Fallot [3] ait vérifié expérimentalement cette dernière relation, dans le cas du fer et du nickel, pour des températures voisines de 20° K, mes mesures conduisent à une conclusion différente.

Pour la détermination de $\sigma_{\infty,0}$, on peut alors :

a. Soit étudier les variations de σ, en fonction de H, pour les températures T_1, T_2, T_3, ..., on obtient ainsi σ_{∞,T_1}, σ_{∞,T_2}, σ_{∞,T_3}, ..., valeurs qui, portées en fonction de T^2, donnent $\sigma_{\infty,0}$ par extrapolation, avec une précision de 1 à 3 millièmes. La représentation en T^2 n'est pas linéaire, mais néanmoins on obtient cette précision à condition d'effectuer une mesure à la température de 20° K.

b. Soit étudier les variations de σ pour les champs H_1, H_2, H_3, ..., ce qui donne $\sigma_{H_1,0}$, $\sigma_{H_2,0}$, $\sigma_{H_3,0}$, ... Une extrapolation en fonction de $\frac{1}{H}$ ou de $\frac{1}{H^2}$ permet d'obtenir $\sigma_{\infty,0}$.

3. **Étalonnage et erreurs expérimentales.** — J'ai utilisé, pour l'étalonnage du flux d'induction, l'échantillon qui servit à P. Weiss et R. Forrer [1] à déterminer le moment à saturation du fer; ces auteurs ont trouvé $\sigma_{17000,288°K} = 217{,}72$. J'ai admis cette valeur connue à un millième près.

La détermination de chaque valeur de l'aimantation se fait par trois ou quatre pointés, les variations relatives entre ces pointés sont de l'ordre du millième.

L'étalonnage et la détermination des corrections, qui seront précisées dans la troisième partie, ont été vérifiés tous les 6 mois, en admettant, avec P. Weiss et R. Forrer [1], la loi d'approche en $\frac{1}{H}$ pour le fer à la température ordinaire.

Les erreurs les plus importantes proviennent :

a. Des extrapolations qu'il faut faire subir aux résultats expérimentaux pour obtenir la saturation absolue. Elles sont fonction du taux de variation thermique et de la dureté magnétique de la substance, caractérisée par le coefficient a de la loi d'approche.

b. De la connaissance du titre de l'alliage. L'erreur relative sur le titre entraîne une erreur relative du même ordre sur la saturation.

J'indiquerai, dans chaque cas particulier, la grandeur de l'erreur commise.

CHAPITRE II.

NOUVEAUX DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET PRÉPARATION DES ALLIAGES.

4. **Alimentation de l'électro-aimant.** — N'ayant pu disposer à Bellevue d'une batterie d'accumulateurs de capacité suffisante pour maintenir constantes les fortes intensités d'alimentation de l'électro-aimant pendant le temps nécessaire aux mesures magnétiques, j'ai employé un dispositif mixte d'alimentation : par batterie jusqu'à 30 ampères, et, au-dessus de cette intensité, par dynamo shunt de 10 HP, montée en excitation indépendante et entraînée par un moteur synchrone.

Grâce à un montage potentiométrique j'ai obtenu un réglage extrêmement sensible du courant inducteur et, partant, du courant d'alimentation de l'électro-aimant.

Pour éviter toute fluctuation du courant inducteur, j'ai alimenté les résistances potentiométriques par une batterie d'accumulateurs de capacité ordinaire, le courant d'excitation étant de l'ordre de 1,5 A.

En utilisant la dynamo à partir du coude de sa caractéristique, les courants induits provenant des variations du courant de l'électro-aimant sont négligeables, on peut ainsi effectuer des mesures aussi précises qu'avec une alimentation par batterie.

5. **Obtention des très basses températures.** — Aussi bien pour la connaissance des lois d'approche que pour la détermination précise des propriétés magnétiques des monocristaux, il est indispensable d'employer des bains à température constante et aussi basse que possible. J'ai utilisé deux de ces bains aux températures de 20°,4 K et 77°,4 K.

M. A. Cotton a bien voulu mettre à ma disposition de l'hydrogène liquide préparé au Laboratoire des Basses Températures [1] de Bellevue,

[1] Je suis heureux de remercier MM. Lainé et Guillien qui m'ont fait profiter de leur expérience des très basses températures, ainsi que MM. Étienne et Lengrand, Ingénieurs à la Société l'Air Liquide, dont l'obligeance m'a permis d'obtenir fréquemment l'hydrogène liquide nécessaire à mes recherches.

avec un liquéfacteur Kapitza, et à la Société l'Air Liquide, avec un liquéfacteur système Linde qui va être incessamment installé à Bellevue. Je disposais, pour chaque série de mesures, d'environ un demi-litre d'hydrogène liquide. Cette quantité est suffisante pour maintenir pendant 45 minutes l'échantillon à la température constante de 20°,4 K (température d'ébullition de l'hydrogène sous la pression atmosphérique).

Ce laps de temps permet une étude complète de l'aimantation en fonction du champ (H varie de 0 à 20 000 Oe), en prenant la moyenne de quatre lectures pour chaque valeur du champ.

La figure 1 montre le dispositif utilisé.

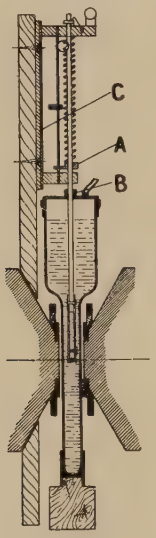

Fig. 1.

La pince d'ivoire portant l'ellipsoïde est fixée à une tige en maillechort pouvant coulisser dans une pièce guide en plexiglass.

Le dispositif (C) peut monter ou s'abaisser afin d'introduire facilement le corps à étudier dans l'hydrogène que contient un vase Dewar fermé à sa partie supérieure par un couvercle percé de deux trous. L'un de ces trous permet à l'hydrogène de s'évacuer à l'extérieur du Laboratoire par un tube de caoutchouc, l'autre livre passage à la tige de maillechort. Un tampon d'ouate B isole l'atmosphère d'hydrogène du vase Dewar de l'air extérieur. L'ellipsoïde, même extrait du champ, reste plongé dans l'hydrogène liquide.

Grâce à ces précautions, aucune correction due au paramagnétisme de l'oxygène n'est à faire, l'air ne pouvant se solidifier autour de l'échantillon.

Le second bain était constitué par de l'azote liquide, bouillant sous la pression atmosphérique à la température de 77°,4 K. Mais je n'ai pu utiliser directement l'azote liquide du commerce qui contient toujours de l'oxygène comme impureté. J'ai donc liquéfié de l'azote spécial pur et sec, fourni en tubes par la Société « L'Air Liquide ». Cette liquéfaction a été obtenue simplement en refroidissant dans un bain d'azote liquide du commerce, le gaz azote détendu, sous une pression de 3^{kg}, dans un récipient en cuivre.

6. **Préparation du manganèse.** — Le manganèse du commerce présente un degré de pureté de 97 à 98 %, il ne peut donc être utilisé pour la préparation d'alliages devant servir à des études magnétiques

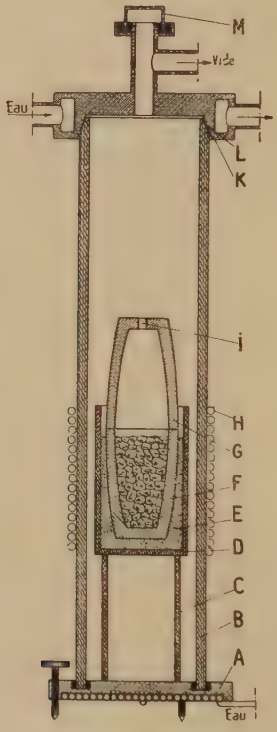

Fig. 2.

précises. Pour disposer de manganèse très pur et en quantité suffisante, j'ai distillé le manganèse à 98 %, dans un four haute fréquence, en m'inspirant de la méthode préconisée par Marie Gayler [4].

La figure 2 donne des précisions sur le montage que j'ai mis au point.

Un tube de quartz B repose sur un plateau de laiton A que refroidit un courant d'eau; de la picéine assure l'étanchéité du joint. Le cylindre de quartz est coiffé d'un chapeau en bronze K. Un rodage conique L, bronze-quartz, rendu étanche par de la graisse à vide, assure le maintien du vide à l'intérieur du four. Ce chapeau est surmonté d'un tube cylindrique, dans lequel débouche la canalisation à vide, et dont la partie supérieure reçoit un cylindre plat en quartz M fermé par un fond transparent en quartz fondu qui permet les visées pyrométriques. L'étanchéité est obtenue par de la picéine qui emplit l'espace annulaire supérieur. A l'intérieur du four, un cylindre de quartz C supporte un autre cylindre D également en quartz, fermé par le bas. D contient de l'alumine E comme isolant thermique, et un creuset F en alundum, ou mieux, en alumine. Un creuset identique G, renversé sur F, ferme le système. Un trou percé en I permet les visées pyrométriques. Le manganèse du commerce est fondu dans le creuset F et distille sur les parois de G. Le four à haute fréquence H est du type Ribaud à éclateur.

Marche d'une opération. — Après être resté sous vide jusqu'à ce que le dégazage à froid soit achevé, le four est branché. Le chauffage doit être lent pour assurer un bon dégazage à chaud. Ce dégazage à chaud dure environ 1 heure.

Puis le manganèse est porté à 1350-1400° C, il est maintenu à cette température pendant toute la durée de la distillation. Dans ces conditions, il possède une tension de vapeur de 2 à 3^{mm} de mercure. Un vide constant d'environ $1/1000^{e}$ de millimètre de mercure est assuré par une pompe à diffusion à gros débit.

Après 3 heures de chauffage, l'opération est terminée. Le four est alors laissé sous vide pendant le temps nécessaire au refroidissement.

En partant d'environ 1^{kg} de manganèse du commerce, on recueille 300 à 400^{g} de manganèse distillé qui tapisse l'intérieur du creuset G et se présente en grosses aiguilles ayant la forme de pommes de pin.

D'un bel éclat métallique, le manganèse distillé se laisse très facilement réduire en poudre et ne s'oxyde pas à l'air.

L'analyse chimique n'y a décelé que des traces de soufre et de phosphore et n'a mis en évidence ni fer, ni aluminium, ni silice. Au degré de précision des analyses, on peut admettre un degré de pureté de 99,98 % à 99,99 %.

La purification du manganèse augmente considérablement sa réactivité; par exemple, la préparation de Mn Bi, irréalisable à 350° avec du manganèse ordinaire, devient possible avec le manganèse distillé.

7. **Préparation de l'arsenic.** — J'ai pu obtenir dans le commerce, du bismuth, de l'antimoine et de l'étain d'une pureté supérieure

à 99,9 %. Mais l'arsenic ne titrant que 98 %, j'ai été amené à le purifier par sublimation dans le vide.

La figure 3 donne le détail de l'installation.

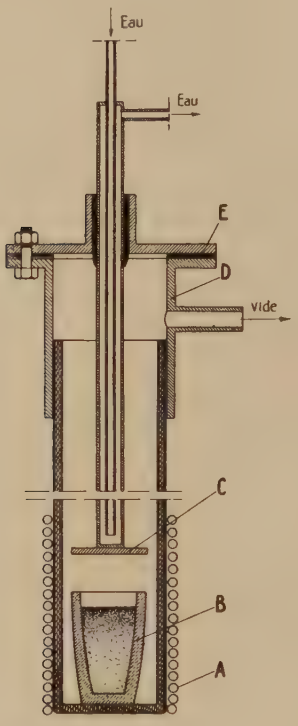

Fig. 3.

L'arsenic, contenu dans le creuset B en alumine, est chauffé sous vide dans un tube de quartz, à la température de 400°. L'arsenic sublimé se condense sur une plaque de cuivre C refroidie par un courant d'eau.

Le dessin précise le détail du four. Le cylindre D est en fer et le joint de caoutchouc E assure un bon vide.

L'analyse chimique des alliages manganèse-arsenic, faite par M. Arrivaut (1), a permis de conclure, par différence, à un arsenic titrant 99,87 %.

8. **Préparation des alliages.** — La préparation des alliages de manganèse présente de sérieuses difficultés. Par suite de sa tension de

(1) J'exprime tous mes remercîments à M. Arrivaut qui a bien voulu se charger des délicates analyses de mes alliages de manganèse.

vapeur appréciable, le manganèse distille à haute température, de même que les autres métalloïdes avec lesquels il forme des combinaisons ferromagnétiques. De plus, il s'oxyde très facilement à chaud; enfin la formation des composés définis et solutions solides est très lente.

Après des essais de fusion dans un four haute fréquence — que j'avais équipé pour permettre d'y faire le vide et d'y recevoir de l'argon sous $1^{kg},5$ de pression — et de fusions sous des fondants, il m'est apparu que l'utilisation du tube scellé était indispensable.

J'ai d'abord utilisé le quartz, mais le quartz est attaqué par le manganèse, et les tubes dont je disposais ne supportaient pas, à haute température, une pression supérieure à $1^{kg},5$, pression nettement insuffisante pour éviter une distillation notable.

J'ai été amené à mettre au point un système de tube scellé en fer me permettant de préparer des alliages non oxydés, homogènes, et de synthèse rigoureusement contrôlée au millième.

La figure 4 montre le dispositif utilisé.

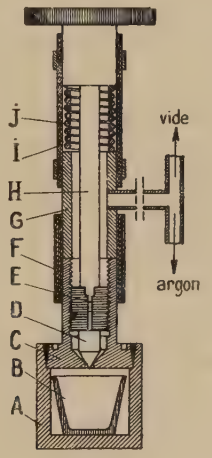

Fig. 4.

Le creuset en alumine B est placé dans un cylindre usiné en fer A. Le couvercle C, bien ajusté, est soudé à l'arc électrique, le creuset d'alumine étant en place. La soudure à l'arc permet d'éviter l'oxydation à l'intérieur du creuset, ce qui ne serait pas réalisable avec la soudure autogène par exemple.

La fermeture est obtenue à l'aide d'une vis pointeau D, d'angle au sommet de 60°, venant s'appliquer sur un siège conique d'angle au sommet de 90°. La partie filetée de la vis est entaillée suivant une génératrice d'un trait de scie E, pour permettre l'obtention du vide et l'introduction

de l'argon. La vis pointeau est commandée par un tournevis H, placé lui-même sous vide, grâce aux tubes de caoutchouc F et I. Le cylindre creux en fer, G, sert de guide et le ressort J évite l'écrasement du tube de caoutchouc quand l'appareil est sous vide.

Utilisation. — 1° Les constituants sont introduits à l'aide d'un entonnoir en verre dans le creuset d'alumine.

2° La vis pointeau est alors incomplètement vissée.

3° Le tournevis est mis en place et l'étanchéité assurée par le tube de caoutchouc G.

4° Le vide est réalisé.

5° On introduit l'argon — argon spécial ne contenant comme impureté que 0,016 d'oxygène — sous une pression de 2^{kg} environ.

6° La vis pointeau est vissée à force.

7° Le tournevis est enlevé et un bouchon fileté assure le blocage de la vis pointeau.

8° La fusion est alors réalisée dans un four à résistance.

Pour obtenir certains alliages bien homogènes, il est nécessaire d'atteindre 1300° et de s'y maintenir plusieurs heures. On peut obtenir cette température dans un simple four à enroulement de nichrome en utilisant des fils de 3 à 4^{mm} de diamètre, noyés dans une couche épaisse d'alundum. Il est économique d'alimenter ces fours avec des transformateurs à prises multiples.

La fusion terminée, le cylindre de fer est scié afin d'extraire le creuset d'alumine contenant l'alliage. Connaissant la masse du creuset vide, la masse des constituants introduits, et la masse du creuset après fusion, il est possible de connaître, par différence, la masse de l'alliage fondu avec une précision supérieure au millième. Le creuset d'alumine n'introduit aucune impureté.

Sous une pression de 10^{kg} d'argon, le manganèse ne distille pratiquement pas, donc, même quand on a un alliage de manganèse avec un métalloïde à tension de vapeur élevée, la synthèse donne encore avec précision la composition de cet alliage.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

ALLIAGES MANGANÈSE-BISMUTH.

9. **Recherches antérieures.** — En 1905, Arrivaut [5] constate, pour la première fois, le caractère ferromagnétique des alliages manganèse-bismuth, mais il ne retient pas l'existence d'un composé défini.

En 1914, Bekier [6] envisage comme probable la constitution d'une phase Mn Bi résultant d'une réaction péritectique à 450°, entre le manganèse pur et l'alliage en fusion contenant 9 % de manganèse.

En 1919, Siebe [7] établit cinq horizontales d'équilibre, avec existence de phases obtenues péritectiquement. Ses conclusions sur la formation probable de Mn Bi sont différentes de celles de Bekier. D'après Siebe, la phase riche en Mn Bi se produirait à 445° par la réaction d'une espèce cristalline X, formée à 597°, sur l'alliage en fusion.

Parravano et Perret [8] ont isolé des cristaux contenant 19,9 % de manganèse, cristaux qu'ils attribuent à la phase Mn Bi. Wedekind et Veit [9] arrivent à la même conclusion.

Siebe, Hilpert et Dieckmann [10] signalent, dans ces alliages, un fort ferromagnétisme avec point de Curie à 445° d'après Siebe, et vers 360-380° d'après Hilpert-Dieckmann [10].

Enfin Furst et Halla [11], par des études récentes aux rayons X, concluent à la présence du seul composé défini $Mn^2 Bi$.

Le manque d'accord entre ces travaux ne permettant pas de tirer des conclusions certaines sur la constitution du diagramme, je me suis proposé de reprendre ces recherches et d'isoler la, ou les phases ferromagnétiques afin d'en entreprendre l'étude.

10. **Préparation des alliages.** — La préparation des alliages manganèse-bismuth est rendue très difficile par la lenteur exceptionnelle des réactions et la différence notable entre les densités du manganèse et du bismuth.

J'ai obtenu une partie de ces alliages par la méthode générale déjà décrite.

Les constituants étaient du manganèse distillé et du bismuth à 99,95 % utilisés sous forme de poudre afin de faciliter les réactions.

Le degré de finesse des grains de manganèse s'est révélé d'une importance primordiale, tant pour la rapidité de formation que pour la richesse en Mn Bi. Après différents essais, je n'ai employé que des grains de diamètre inférieur à $0^{mm},05$ passant au tamis 350 (46^{μ}); avec des grains encore plus fins, les résultats auraient été probablement meilleurs et le temps de préparation abrégé.

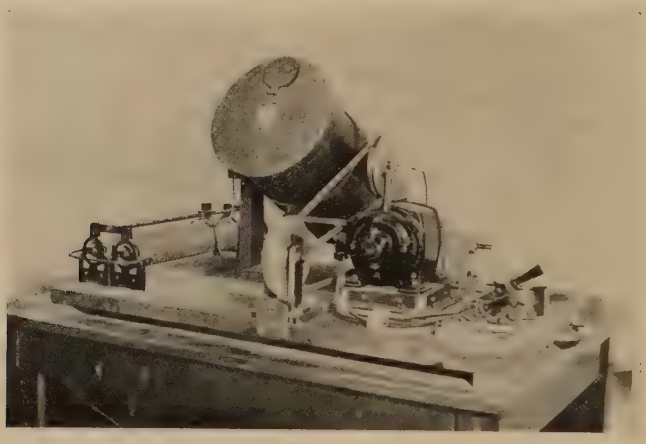

Fig. 5.

Les constituants étaient chauffés à 900°, puis amenés à 440° en cinq jours, le creuset maintenu à cette température pendant huit jours, puis ramené en une semaine à la température ordinaire. Cette technique a été adoptée, après une étude méthodique de l'enrichissement de la phase ferromagnétique, en fonction de la température et du temps de chauffage. En augmentant encore ces temps, l'enrichissement ne progresse plus que très lentement.

J'ai obtenu ainsi des alliages contenant 70 % de Mn Bi environ, le reste de l'alliage étant du manganèse et du bismuth non combinés. M. Guinier [1] a en effet constaté que de la poudre de Mn Bi, triée magnétiquement, donnait le diagramme X du composé Mn Bi pour la partie ferromagnétique, et les raies du manganèse et du bismuth pour la partie non magnétique.

---

[1] Je remercie M. Guinier des études aux rayons X qu'il a bien voulu faire sur les Mn Bi.

Pour obtenir un alliage, plusieurs semaines étant nécessaires, je réservai ce mode de préparation aux échantillons servant à la mesure de l'aimantation. Afin de disposer de quantités plus importantes de Mn Bi, indispensables aux études du champ coercitif et du magnétisme rémanent, je fus amené à construire un four tournant, figure 5, dans lequel le brassage activait les réactions.

La vitesse de rotation pouvait varier d'un demi à trois tours par seconde. Le manganèse et le bismuth, réduits en poudre et mélangés aussi intimement que possible, étaient introduits à l'intérieur d'un creuset de fer, puis ce dernier scellé à l'arc et refroidi au moment de la soudure; on évitait ainsi son oxydation intérieure.

11. **Étude métallographique**. — Ces alliages sont difficiles à polir. J'ai obtenu de bons résultats en employant le rouge d'Angleterre sur feutre humide et en achevant le polissage au moyen d'un feutre épais imbibé de pétrole.

L'attaque chimique est inutile car Mn Bi s'oxyde rapidement à l'air et se colore en gris foncé.

Les figures 6, 7, 8, représentent des alliages dont les titres pondéraux en manganèse sont respectivement : 5,00, 15,00 et 20,81 % (grossissement 150).

Fig. 6.

La figure 6 met en évidence de longues aiguilles du composé Mn Bi noyées dans le bismuth.

Pour m'assurer que ces aiguilles appartenaient bien à la phase ferromagnétique, l'alliage fut aimanté dans un champ de 20 000 Oe, et de l'alcool contenant en suspension de la poudre de fer très fine répandu sur une surface bien polie. En raison de la rémanence de la phase ferromagnétique, des spectres appartenant aux aiguilles furent nettement visibles.

La figure 7 montre un alliage plus riche en Mn Bi, les cristaux de Mn Bi sont bordés de blanc.

La figure 8 reproduit un alliage plus riche encore en Mn Bi; les trois constituants sont visibles : le manganèse en grains gris clair, Mn Bi en gris foncé et le bismuth en blanc.

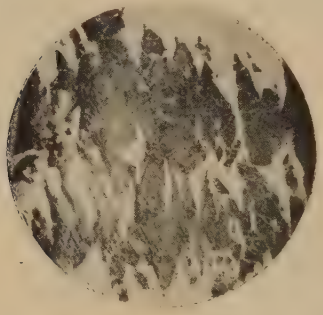

Fig. 7.

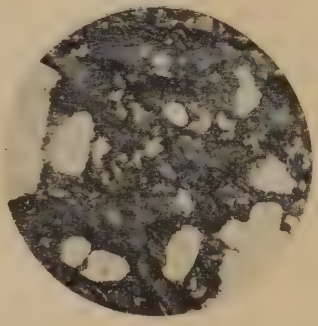

Fig. 8.

12. **Détermination de la structure par les rayons X.** — Cette détermination a été effectuée par M. R. Hocart [12]. « Elle a montré que la » structure de cette phase est, comme celle de la phase Mn Sb, du type Ni As.

» Le réseau sénaire est caractérisé par les paramètres absolus :

$$a = 4,3_0 \text{ Å}, \qquad c = 6,1_2 \text{ Å}.$$

» La maille période, à base rhombe, contient 2 atomes de Mn et 2 atomes » de Bi, dont les coordonnées relatives sont :

$$\text{Mn} : (0\,0\,0),\ \left(0\,0\,\frac{1}{2}\right); \qquad \text{Bi} : \left(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}\right) - \left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}\right).$$

» La plus courte distance de 2 atomes de Mn est donc égale à $3,0_6$ Å et » la plus courte distance d'un atome de Mn à un atome de Bi de $2,9_2$ Å. »

Les diagrammes X, exécutés sur des poudres enrichies par triage magnétique et provenant d'alliages contenant à l'origine du manganèse et du bismuth en proportions très différentes, ont toujours donné les même séries de raies. Ces raies appartiennent au composé Mn Bi et au bismuth. Ce résultat confirme celui de l'analyse chimique : la formation de Mn Bi n'est jamais complète et il est impossible d'éliminer totalement, même par broyage et triage magnétique, le bismuth qui adhère aux grains de Mn Bi.

13. **Étude du diagramme.** — L'analyse magnétique, et, en particulier, la connaissance du point de Curie fournissent des renseignements importants sur la constitution du diagramme.

Tous les alliages préparés, dont les titres en manganèse étaient compris entre 2 et 98 %, ont le même point de Curie irréversible : 360° ± 1° en chauffant, 340° ± 1° en refroidissant (voir figure 9).

Cette constance dans les températures d'apparition et de disparition de l'aimantation spontanée, conduit à n'envisager dans tout le diagramme qu'un seul composé défini, qui donnerait aux alliages manganèse-bismuth leur caractère ferromagnétique. Comme, d'autre part, la température du point de Curie ne varie qu'exceptionnellement dans le domaine d'une solution solide, nous sommes amenés à penser que cette combinaison ferromagnétique n'est probablement accompagnée d'aucune solution solide.

S'il s'agit non pas d'un point de Curie mais d'un point de transformation cette conclusion reste valable.

L'étude du moment à saturation, l'analyse chimique et l'étude aux rayons X sont venues confirmer cette hypothèse.

Dans un équilibre parfait, nous aurions, à température ordinaire, le diagramme de la figure 9.

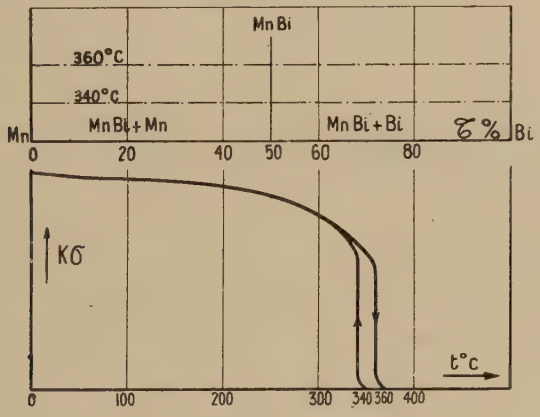

Fig. 9.

14. **Préparation de Mn Bi orienté.** — Les phénomènes magnéto-cristallins étant très marqués sur la poudre de Mn Bi, je me suis proposé de les étudier; à cet effet, j'ai mis au point deux méthodes de préparation.

1° Méthode. — *Mn Bi est orienté après formation.* — Il est possible, par des recuits suffisamment prolongés à 440°, d'obtenir des cristaux de Mn Bi de l'ordre du millimètre. L'alliage ainsi formé est broyé, puis passé au tamis 350 et trié magnétiquement; ce dernier traitement l'enrichit en phase magnétique. Le triage doit être effectué rapidement, car la poudre de Mn Bi s'oxyde très vite, même à température ordinaire;

en 1 heure l'oxydation est suffisante pour diminuer le coefficient d'aimantation de 2 %.

Les grains de Mn Bi sont orientés dans un champ magnétique de 20 000 gauss, puis immobilisés. Pour cela, la poudre est introduite dans une ampoule de verre, soufflée en forme d'ellipsoïde de révolution afin d'éviter une rotation possible de son contenu. Le remplissage est achevé avec de la paraffine et l'ampoule scellée. Ensuite l'ampoule placée dans le champ de l'électro-aimant est chauffée à 70° environ, puis refroidie. La paraffine fondue laisse la poudre s'orienter sous l'influence du champ et, en se solidifiant, maintient les particules orientées de façon rigide.

2° Méthode. — *Mn Bi s'oriente pendant sa formation.* — Ce n'est seulement qu'à une température supérieure à celle pour laquelle l'aimantation spontanée disparaît que le bismuth se combine au manganèse ordinaire à 96-98 %. Cette température est proche de 450° C.

Par l'emploi de manganèse distillé, la même réaction s'amorce dès 300° C, ce qui donne la possibilité d'orienter Mn Bi pendant sa formation : il suffit de placer dans un champ magnétique les poudres de manganèse et de bismuth intimement mélangées et contenues dans une ampoule scellée, et de les chauffer à 350° C.

J'ai utilisé des champs magnétiques de 3000 à 5000 Oe fournis par des aimants permanents.

On suit l'enrichissement en Mn Bi en mesurant l'aimantation. Au bout de 10 jours environ, elle n'augmente plus, la formation de Mn Bi compatible avec la disposition des grains est alors achevée. On obtient ainsi des cristaux dont les axes de facile aimantation, parallèles au champ, sont parallèles entre eux; les autres axes étant distribués d'une façon quelconque dans un plan perpendiculaire à ce champ.

L'axe magnétiquement privilégié à la température ordinaire est l'axe sénaire; M. Guinier a mis en évidence cette propriété par une étude aux rayons X.

Pour pouvoir donner toute leur valeur aux résultats relatifs aux propriétés magnétocristallines de Mn Bi, il est nécessaire de montrer que l'orientation des cristaux est pratiquement complète.

Les raisons énumérées ci-après en apportent la preuve :

a. Les deux méthodes de préparation de Mn Bi orienté conduisent aux mêmes valeurs relatives de l'aimantation suivant les deux axes, à moins de 3 % près.

b. Les ampoules de Mn Bi orienté, obtenues par la première méthode, et remplies de poudres provenant de fusions différentes, m'ont donné, suivant les deux directions perpendiculaires étudiées, les mêmes variations relatives d'aimantation à moins de 2 % près.

c. Le magnétisme rémanent, à température ordinaire, atteint une valeur de $\sigma_r = 61$ suivant l'axe sénaire et de $\sigma_r = 1{,}4$ suivant une direction perpendiculaire; on est ainsi conduit à admettre que l'orientation peut être considérée comme complète à 2 à 3 % près.

J'ai utilisé, pour les mesures reproduites ci-après, l'alliage présentant la plus grande différence d'aimantation entre deux directions perpendiculaires. C'était un alliage préparé par la première méthode.

Les différences d'aimantation suivant deux directions perpendiculaires sont donc connues à moins de 3 % près; nous verrons que c'est l'ordre de grandeur des erreurs commises dans l'évaluation de l'énergie magnétocristalline par la méthode graphique.

15. **Étude magnétique suivant l'axe sénaire.** — Le Tableau I donne les valeurs de σ relatives à l'axe sénaire, pour des champs échelonnés

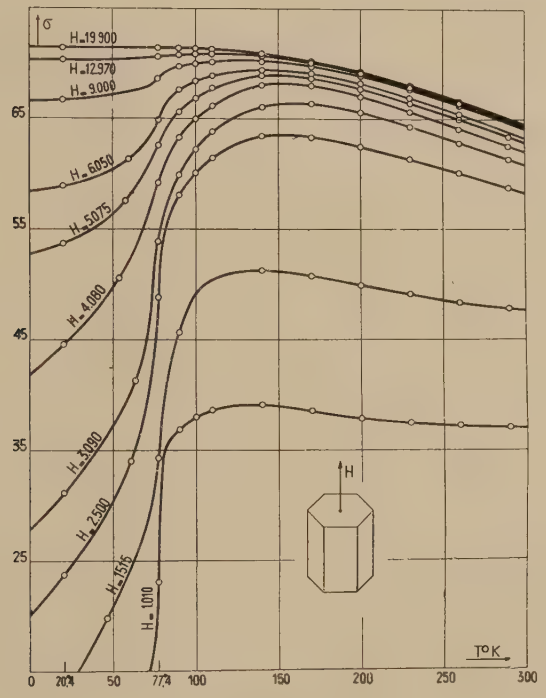

Fig. 10.

entre 1000 Oe et 20 000 Oe, et pour des températures comprises entre 20°,4 K et 300° K. La figure 10 reproduit les courbes traduisant ces résultats.

Tableau I

H_e.	$\sigma_{20°,4\,K}$	$\sigma_{77°,4\,K}$	$\sigma_{100°\,K}$	$\sigma_{140°\,K}$	$\sigma_{170°\,K}$	$\sigma_{200°\,K}$	$\sigma_{230°\,K}$	$\sigma_{260°\,K}$	$\sigma_{290°\,K}$
19 900.....	71,40	71,40	71,37	70,96	70,24	69,31	68,05	66,62	65,10
18 070.....	72,30	71,30	71,29	70,91	70,22	69,29	68,02	66,60	65,06
16 050.....	71,00	71,07	71,16	70,86	70,20	69,25	67,99	66,57	65,02
12 970.....	70,30	70,55	70,88	70,72	70,12	69,18	67,92	66,48	64,91
9 000.....	66,70	68,50	70,00	70,20	69,78	68,96	67,69	66,23	64,66
7 050.....	62,21	66,48	68,84	69,86	69,58	68,86	67,33	65,95	64,24
6 050.....	58,90	64,83	68,46	69,47	68,17	68,27	66,95	65,48	63,84
5 075.....	53,70	62,50	66,86	68,95	68,69	67,75	66,42	64,99	63,42
4 080.....	44,55	59,10	64,99	68,10	68,04	67,05	65,66	64,13	62,57
3 090.....	31,16	53,75	62,25	66,12	66,41	65,60	64,30	62,83	61,36
2 500.....	23,74	48,95	60,12	63,43	63,35	62,51	61,40	60,12	58,78
1 515.....	13,69	34,30	49,30	51,30	50,76	49,93	49,13	48,37	47,82
1 010.....	9,19	23,48	38,00	39,13	38,58	37,88	37,49	37,24	37,06

Ces courbes présentent un aspect remarquable, l'aimantation passe par un maximum vers la température de 130° K, puis décroît et tombe brusquement lorsque la température continue à baisser. La discontinuité est d'autant plus marquée que le champ est plus faible.

Il faut atteindre des champs de 18000 Oe pour obtenir une courbe $\sigma = f(T)$ qui ne présente ni maximum, ni point d'inflexion.

Les courbes de Mn Bi non orienté, courbes non reproduites ici, possèdent ces mêmes caractères mais avec une discontinuité beaucoup moins accentuée.

Cette décroissance de l'aimantation, quand la température s'abaisse, avait déjà été constatée par P. Weiss et R. Forrer [1], en particulier pour le nickel et la magnétite. J'ai repris les mesures d'aimantation du nickel en fonction de la température, jusqu'à T = 20°, 4 K et j'ai constaté que ce phénomène ne disparaissait qu'à partir d'un champ supérieur à 5 000 Oe. En ce qui concerne la magnétite, la discontinuité a lieu au voisinage de 120° K; elle est d'autant moins accusée que le champ est plus élevé.

On peut se demander si l'on ne se trouve pas en présence d'un changement d'état. Cette hypothèse est à rejeter; elle est incompatible avec l'absence d'hystérèse thermique que l'on devrait s'attendre à observer, surtout à des températures aussi basses où les actions physicochimiques sont très ralenties.

D'autres raisons, que j'indique dès à présent, infirment encore l'hypothèse du changement d'état : les courbes $\sigma = f$ (T) suivant une direction perpendiculaire à l'axe sénaire, figure 11, ne présentent aucune discontinuité. De plus, j'ai retrouvé cette décroissance de l'aimantation dans les champs faibles et moyens pour de nombreux alliages et plus particulièrement à des températures voisines de 20° K.

Nous sommes en présence d'un phénomène dont il faut chercher la cause probable dans les propriétés magnétocristallines.

En effet, la discontinuité se produit vers 80° K, elle paraît bien être en relation avec l'interversion des axes qui a lieu à la même température, figures 12 et 16. A 80° K environ, l'axe sénaire, qui était de facile aimantation, devient axe d'aimantation difficile, d'où la forte diminution de σ. Nous verrons que l'étude des courbes d'aimantation du monocristal de Mn^2 Sb conduit à une conclusions identique.

16. **Étude magnétique suivant une direction perpendiculaire à l'axe sénaire.** — De par la méthode d'obtention de Mn Bi orienté, le plan (0001) est magnétiquement isotrope. Mais, en tenant compte des résultats déjà publiés pour le cobalt et de ceux que je donne pour Mn^2 Sb, il est probable que les différences d'aimantation dans le plan (0001) d'un monocristal sont de l'ordre de 2 à 3 %.

Sur le Tableau II sont portées les valeurs de l'aimantation, suivant une direction perpendiculaire à l'axe sénaire, pour des champs échelonnés entre 1000 et 20 000 Oe et pour des températures comprises entre 20°,4 K et 300° K.

Tableau II.

H_e.	$\sigma_{20°,4\,K}$.	$\sigma_{77°,4\,K}$.	$\sigma_{90°\,K}$.	$\sigma_{120°\,K}$.	$\sigma_{150°\,K}$.	$\sigma_{180°\,K}$.	$\sigma_{210°\,K}$.	$\sigma_{240°\,K}$.	$\sigma_{270°\,K}$.	$\sigma_{300°\,K}$.
19 900.....	71,90	71,70	71,55	71,10	69,12	62,08	53,18	45,18	39,12	34,26
18 070.....	71,87	71,65	71,50	70,94	68,51	60,40	50,26	42,78	37,02	32,18
16 050.....	71,85	71,55	71,35	70,55	67,19	56,82	47,56	40,27	34,20	29,90
13 990.....	71,75	71,45	71,20	69,99	64,01	52,87	44,00	36,97	31,49	27,11
11 030.....	71,57	71,00	70,77	68,56	57,66	46,45	37,76	31,28	26,48	22,83
9 000.....	71,30	70,45	69,97	65,32	52,48	41,63	33,29	27,32	22,80	19,50
7 050.....	70,85	69,40	68,44	60,00	47,17	37,09	29,12	23,57	19,60	16,68
6 050.....	70,70	68,46	66,84	56,60	44,08	34,23	26,57	21,41	17,65	14,90
5 075.....	70,30	66,92	64,61	52,82	40,75	30,89	23,41	18,72	15,49	13,33
4 080.....	69,00	64,27	61,26	47,78	37,00	27,48	20,18	15,56	12,59	10,58
3 090.....	66,30	59,21	55,21	42,73	32,81	24,00	17,41	12,78	9,82	8,13
2 500.....	61,05	54,29	50,61	38,99	29,50	20,97	14,73	10,43	8,05	6,70
1 515.....	45,40	39,82	38,38	30,38	22,32	15,78	11,09	8,09	6,10	4,97
1 010.....	30,00	29,07	28,46	24,32	16,07	9,78	6,52	4,89	4,00	3,48

On ne remarque aucune discontinuité sur les courbes de la figure 11 qui traduisent ces résultats.

σ croît d'une façon régulière quand la température s'abaisse, mais sa variation est anormalement rapide. Pour un champ de 9000 Oe par exemple, l'aimantation croît de 70 % entre 200° K et 130° K, alors que, dans les mêmes conditions, l'augmentation de σ n'atteint pas 2 % pour le nickel. L'allure des courbes de la figure 11 paraît bien s'interpréter de la même manière que celle des courbes de la figure 10.

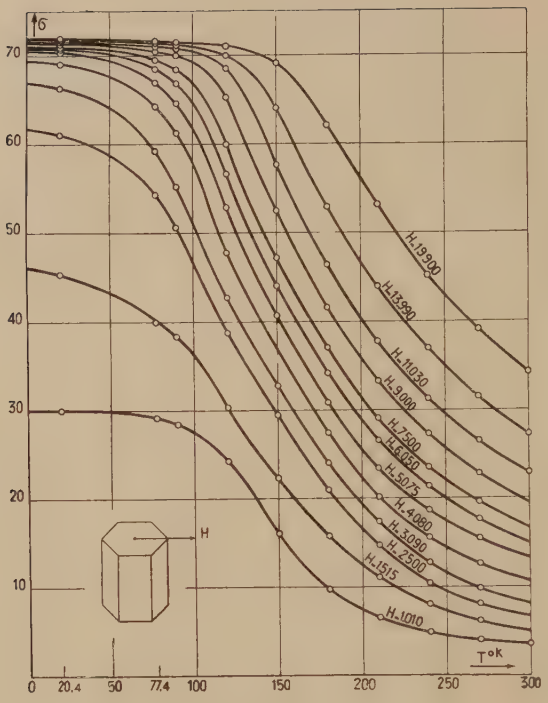
σ
70
60
50
40
30
20
10
H
H=19090
H=13890
H=11030
H=9090
H=7500
H=6050
H=5075
H=4060
H=3090
H=2500
H=1515
H=1010
T°K
0
20,4
50
77,4
100
150
200
250
300

Fig. 11.

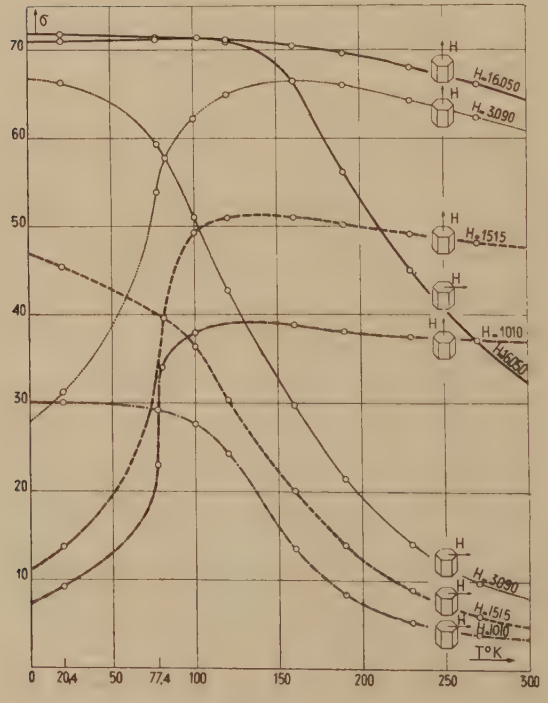
σ
70
60
50
40
30
20
10
H
H=16050
H=3090
H=1515
H=1010
H=5075
H=3090
H=1515
H=1010
T°K
0
20,4
50
77,4
100
150
200
250
300

Fig. 12.

La figure 12 groupe dans un seul graphique les courbes $\sigma = f(T)$ relatives aux deux directions perpendiculaires. C'est jusqu'à $T = 80°K$ environ que l'axe sénaire est axe de facile aimantation dans les champs faibles et moyens. Au-dessous de cette température, il y a interversion des axes de facile et difficile aimantation.

17. **Considérations générales sur les directions privilégiées de l'aimantation.** — D'après la théorie de P. Weiss [13], nous admettons aujourd'hui qu'une substance ferromagnétique, placée dans un champ nul, possède, à une température inférieure à celle du point de Curie, une aimantation spontanée sensiblement égale à l'aimantation à saturation. Cette aimantation spontanée peut être expliquée par le champ moléculaire de Weiss, qui permet l'existence, malgré l'agitation thermique, de forces nécessaires au maintien du parallélisme des aimants élémentaires. Mais ce champ moléculaire n'est capable d'assurer ce parallélisme que dans une petit volume de matière, appelé « domaine élémentaire ».

De ce fait, on peut définir, dans un tel domaine, un vecteur aimantation, résultante des vecteurs aimantation des aimants atomiques, dont l'intensité est maximum, puisque dans ce volume tous les porteurs sont parallèles.

En l'absence de champ extérieur, la résultante de tous les vecteurs aimantation des domaines élémentaires est nulle par compensation. L'aimantation $\vec{J}$ d'une substance ferromagnétique ne peut donc être observée que grâce à un champ magnétique extérieur tendant à aligner les différents vecteurs aimantation suivant sa propre direction. Le rôle du champ extérieur est donc, non de donner naissance à l'aimantation, mais de la rendre sensible à l'observation.

De l'existence d'un travail d'aimantation fonction de la position de $\vec{J}$, il s'ensuit que certaines directions de l'aimantation sont énergétiquement favorisées. Les minima d'énergie correspondent à des positions stables de facile aimantation.

Quatre facteurs que nous allons envisager successivement conditionnent la direction du vecteur aimantation.

Le premier est le facteur de forme; par exemple, dans un ellipsoïde, le grand axe est une position privilégiée de l'aimantation. Nous éliminerons la forme extérieure de l'échantillon en ne considérant que le champ intérieur.

Le deuxième facteur, que nous étudierons tout particulièrement, est celui qui dépend de la structure interne de la matière; les positions privilégiées ne peuvent être que les directions qui se distinguent physiquement des autres. Dans un cristal non déformé, la direction du vecteur aimantation dépendra des axes de ce cristal.

Le troisième facteur qui intervient est la magnétostriction. C'est ainsi que, pour le fer, la direction privilégiée de l'aimantation est celle de la traction alors que, pour le nickel, c'est une direction perpendiculaire. Je ne retiendrai pas, dans cette étude, la dépendance entre l'aimantation et la déformation élastique; les actions mécaniques exercées sur les corps que j'ai étudiés étant très faibles, les effets de la magnétostriction peuvent être négligés.

Enfin le quatrième facteur est le champ extérieur.

Si nous représentons par F l'énergie libre, par F_K l'énergie magnétocristalline, par F_A l'énergie due aux déformations élastiques et par F_H l'énergie relative au champ, l'aimantation spontanée prendra la direction pour laquelle

$$F = F_K + F_A + F_H$$

est minimum.

18. **Énergie magnétocristalline**. — La connaissance de l'énergie magnétocristalline est donc de la plus haute importance pour la description des phénomènes d'aimantation. Les pages qui vont suivre sont consacrées à cette étude.

La direction du vecteur étant repérée par rapport à des axes fixés au réseau cristallin, l'énergie magnétocristalline F_K doit avoir la même valeur pour toutes les directions cristallographiquement équivalentes. Pour un cristal appartenant au système cubique, l'application de cette propriété conduit à la formule :

$$F_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \ldots,$$

α_1, α_2, α_3, étant les cosinus directeurs du vecteur aimantation par rapport aux arêtes du cube prises comme axes de coordonnées. F_K représente, en somme, le travail qu'il faut dépenser par centimètre cube, pour faire passer le vecteur aimantation dans la position (α_1, α_2, α_3). S'il s'agit d'un cristal du système hexagonal :

$$F_K = K_0 + K_1 \sin^2\varphi + K_2 \sin^4\varphi \ldots, \tag{1}$$

φ étant l'angle du champ avec le vecteur aimantation. Suivant l'axe de facile aimantation, nous avons donc :

$$F_K = K_0.$$

Cette dernière énergie est très difficile à évaluer. En effet, l'énergie F_K, que l'on peut mesurer à l'aide des courbes $\sigma = f(H_{ext})$, n'est pas uniquement d'origine magnétocristalline, mais comprend en outre une faible énergie de tension et une énergie due au champ démagnétisant de forme;

or la distribution irrégulière des tensions et la connaissance imparfaite du champ démagnétisant ne permettent pas de déterminer avec précision K_0. On peut prévoir simplement que K_0 est faible.

D'ailleurs, je me bornerai à étudier les différences d'énergie libre entre deux directions; de ce fait, le terme constant K_0 disparaîtra.

Expérimentalement, nous déterminerons les K en évaluant les travaux réversibles d'aimantation $\int H_i \, dJ$, par la mesure de la surface comprise entre deux courbes d'aimantation correspondant à deux directions cristallographiquement différentes.

Si le coefficient N du champ démagnétisant de forme était le même pour les deux directions étudiées, il serait inutile de recourir au champ intérieur, car l'aire comprise entre deux courbes d'aimantation serait alors indépendante de N.

Mais, en ce qui concerne Mn^2Sb, j'ai étudié un disque normalement et parallèlement au plan de base et, dans le cas des alliages en poudre, la forme des grains n'est pas nécessairement indépendante de l'orientation, l'existence des plans de clivage semblerait même prouver le contraire.

Je précise donc la méthode d'évaluation du champ démagnétisant, afin de vérifier si les différences entre les N sont importantes.

Suivant l'axe de facile aimantation, et pour un cristal non soumis à des tensions, on peut admettre, avec une précision suffisante, K_0 étant faible, que, en l'absence d'un champ démagnétisant de forme, la courbe d'aimantation se confond, dans sa partie initiale, avec l'axe des aimantations; mais, en présence d'un tel champ, la partie rectiligne du début de la courbe d'aimantation fait avec cet axe un angle α, et on peut écrire avec une bonne approximation :

$$\operatorname{tang}\alpha = \frac{H}{J} = N.$$

Il n'en est pas de même pour un axe non de facile aimantation car, alors, la forme de la courbe dépend encore de l'énergie magnétocristalline.

La figure 13 donne, pour Mn Bi suivant l'axe sénaire, les courbes d'aimantation à 280° K et à 20° K. Cet axe étant de facile aimantation à température ordinaire, d'après les considérations précédentes, le champ démagnétisant de forme correspondant à la saturation est donné par H_0, alors que la courbe à 20° K donne H'_0 quoique, à σ égal, le champ démagnétisant de forme soit évidemment le même à 280° K et à 20° K, mais, à 20° K, l'axe sénaire est de difficile aimantation, la construction n'est alors plus valable.

On peut répéter cette même construction afin de déterminer N′ pour une autre direction; ceci est possible avec les corps que j'ai étudiés, à cause du phénomène d'interversion des axes.

J'ai effectué cette construction pour Mn Bi suivant l'axe sénaire, à température ordinaire, et suivant une direction perpendiculaire, à 20° K.

Les champs démagnétisants de forme ainsi trouvés sont respectivement de 1750 et de 2050 Oe.

Cette différence étant faible, l'erreur commise aurait été de peu d'importance si nous avions considéré le champ extérieur au lieu du champ intérieur.

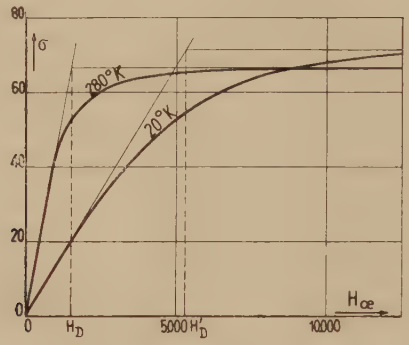

Fig. 13.

Résultats numériques. — J'ai effectué les mesures de l'aimantation suivant l'axe sénaire et suivant une direction quelconque perpendiculaire à cet axe, puisque le plan (0001) est isotrope.

Les figures 14 et 15 donnent les valeurs de σ en fonction des champs intérieurs pour différentes températures s'étageant entre 20° K et la température ordinaire.

La figure 15 met bien en évidence l'anisotropie considérable de ce corps. Des champs de l'ordre de 50 000 Oe seraient nécessaires pour obtenir la saturation à température ordinaire suivant une direction perpendiculaire à l'axe sénaire.

Puisqu'on part du même état initial, l'aire comprise entre deux courbes d'aimantation représente les différences d'énergie entre les deux états finals. Comme l'un correspond à $\varphi = 0$ et l'autre à $\varphi = \frac{\pi}{2}$, cette différence d'énergie est, d'après la relation (1),

$$K = K_1 + K_2.$$

La courbe, figure 16, traduit les variations de K en fonction de la température d'après les résultats consignés au Tableau III.

Les valeurs de K, à des températures proches de la température ordinaire, ne sont connues qu'à 5 % près, à cause de l'extrapolation lointaine qu'il est nécessaire d'effectuer pour obtenir le champ à saturation. Les K au-dessous de 200° K sont donnés à 2 % près environ.

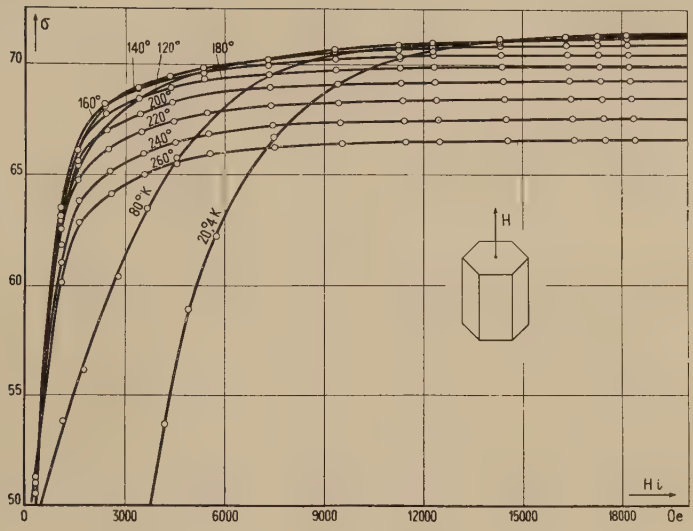
σ
70
65
60
55
50
0
3000
6000
9000
12000
15000
18000
Oe
Hi
H
140°
120°
180°
160°
200°
220°
240°
260°
80° K
20°4 K

Fig. 14.

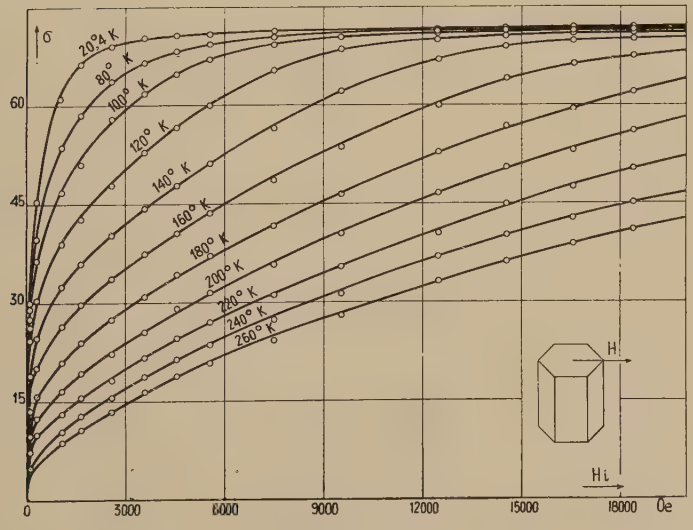
σ
60
45
30
15
0
3000
6000
9000
12000
15000
18000
Oe
Hi
H
20°4 K
80° K
100° K
120° K
140° K
160° K
180° K
200° K
220° K
240° K
260° K

Fig. 15.

La courbe $K = f(T)$ ne présente aucune anomalie. Au-dessus de $T = 300°$ K l'énergie magnétocristalline tend probablement vers une limite supérieure. Lorsque K est positif, l'axe sénaire est un axe magnétiquement privilégié; au contraire, lorsque K devient négatif, l'axe sénaire est alors de difficile aimantation.

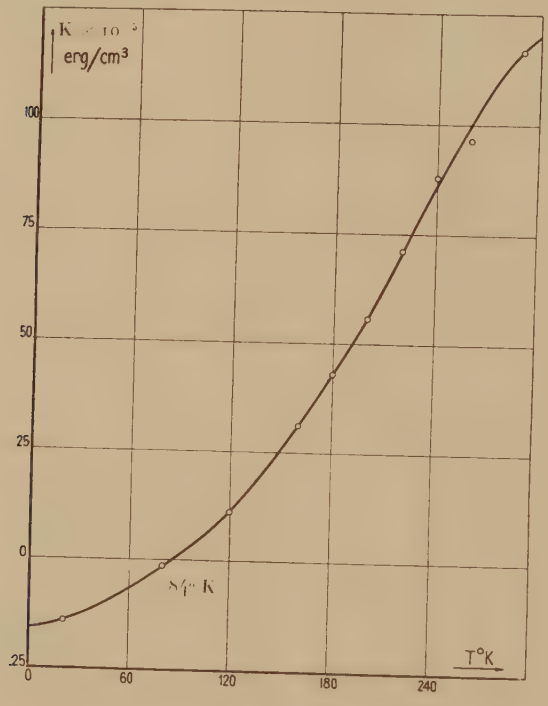

Fig. 16.

Le changement d'axe a lieu vers 84° K. En réalité, les courbes de la figure 12 semblent bien montrer que la température du changement d'axes dépend du champ. En moyenne, à 84° K, le cristal de Mn Bi est magnétiquement isotrope.

Tableau III.

T°K.	K.10⁻⁵ erg/cm³.	T°K.	K.10⁻⁵ erg/cm³.
20,4	—14,2	180	+ 43
80	— 1,48	200	+ 55
100	+ 4,21	220	+ 71
120	+11,2	240	+ 88
140	+20,9	260	+ 94
160	+21,1	290	+116

Pour déterminer, à la température de 290° K, les valeurs de K_1 et K_2, j'ai effectué des mesures d'aimantation suivant une direction faisant l'angle $\frac{\pi}{4}$ avec l'axe sénaire. On a, en représentant par W le travail d'aimantation,

$$W_{\frac{\pi}{4}} = \frac{K_1}{2} + \frac{K_2}{4},$$

et comme

$$W_{\frac{\pi}{2}} = K_1 + K_2,$$

on trouve, tous calculs faits,

$$K_1 = 8{,}9 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3,$$
$$K_2 = 2{,}7 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3.$$

On peut, en partant de l'énergie libre, trouver, pour une direction perpendiculaire à l'axe sénaire, le champ nécessaire à la saturation à T = 290° K, et comparer ce résultat à l'expérience. En l'absence d'un champ extérieur l'aimantation spontanée a la direction de l'axe sénaire. Si nous faisons agir un champ parallèle au plan (0001), la direction de l'aimantation spontanée sera celle pour laquelle l'énergie libre

$$F = F_K - H\mathcal{J}\cos\alpha$$

est minimum, en supposant, ce qui est pratiquement le cas, l'énergie de tension nulle; $H\mathcal{J}\cos\alpha$ étant l'énergie due au champ et α angle du champ avec le vecteur aimantation.

D'où, d'après l'expression de F,

$$F = K_1 \sin^2(\varphi - \alpha) + K_2 \sin^4(\varphi - \alpha) - H\mathcal{J}\cos\alpha.$$

Puisque $\varphi = 90°$, et en posant $\cos\alpha = \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}s} = \omega$:

$$F = K_1\omega^2 + K_2\omega^4 - H\mathcal{J}\omega$$

l'énergie devant être minimum :

$$\frac{dF}{d\omega} = 0$$

et, comme à la saturation $\omega = 1$:

$$H_{sat.} = \frac{2K_1 + 4K_2}{\mathcal{J}s},$$
$$H_{sat.} \# 47\,000 \text{ Oe},$$

valeur approchée, comme F_K, par défaut.

A T = 290°K, nous avons vu que des champs de l'ordre de 50 000 Oe étaient nécessaires pour obtenir la saturation suivant un axe perpendiculaire à l'axe sénaire. En tenant compte des difficultés de mesures et des erreurs provenant de l'extrapolation, ce résultat est pleinement satisfaisant.

Comparaison avec l'énergie magnétocristalline du cobalt. — A la température ordinaire, nous avons trouvé pour Mn Bi :

$$K_{MnBi} = 1,16.10^7 \text{ erg/cm}^3.$$

Il est intéressant de comparer cette valeur à celle du cobalt qui cristallise, lui aussi, dans le système hexagonal et qui présentait la plus forte anisotropie jusqu'ici mesurée :

$$K_{Co} = 5.10^6 \text{ erg/cm}^3,$$

K_{MnBi} est donc environ deux fois plus grand que K_{Co}.

Quand la température s'élève, K_{Co} décroît et devient négatif pour des températures supérieures à 300° C. Le cobalt présente donc le même phénomène d'interversion que Mn Bi, et, comme nous le verrons plus loin, que Mn^2 Sb.

Les travaux théoriques sur l'énergie magnétocristalline ont été effectués par Bloch et Gentile [14], Van Vleck [15], Mahajani [16], R. Becker [17], Akulov [18], Mc Keehan [19], Powell [20].

Mais les hypothèses envisagées par ces différents auteurs ne permettent pas de calculer l'énergie des cristaux. Comme il n'y a pas encore de théorie satisfaisante, nous devons demander à l'expérience toutes les données quantitatives nécessaires.

19. **Lois d'approche.** — *a. En fonction de la température* (1). — En raison des phénomènes magnétocristallins, des champs très importants doivent être utilisés pour obtenir la saturation.

Pour un champ intérieur de 18 400 Oe, les courbes $\sigma = f(T^2)$ de la figure 17, correspondant aux Tableaux IV et V, et relatives à un axe sénaire et à direction pendiculaire sont différentes, mais présentent

(1) Les températures mesurées à l'aide d'un couple composé des alliages BTE-CTE des aciéries d'Imphy sont connues à 0°,1, et les températures d'ébullition de l'hydrogène et de l'azote liquides sont données à 0°,1, compte tenu des variations de pression. Mais, par suite du temps nécessaire à l'égalisation des températures du bain et du corps à étudier, j'admettrai sur la température du corps une erreur possible de 0°,2, sauf pour les bains d'hydrogène et d'azote liquides dans lesquels la température est connue à ± 0°,1.

Toutes mes mesures de températures sont faites avec ces approximations.

toutes deux une concavité tournée vers l'axe des T. Une loi en $T^{\frac{3}{2}}$ aurait donné une courbure encore plus accentuée.

Les deux courbes se rapprochent lorsque les champs intérieurs deviennent de plus en plus grands; pour un champ infini, elles sont con-

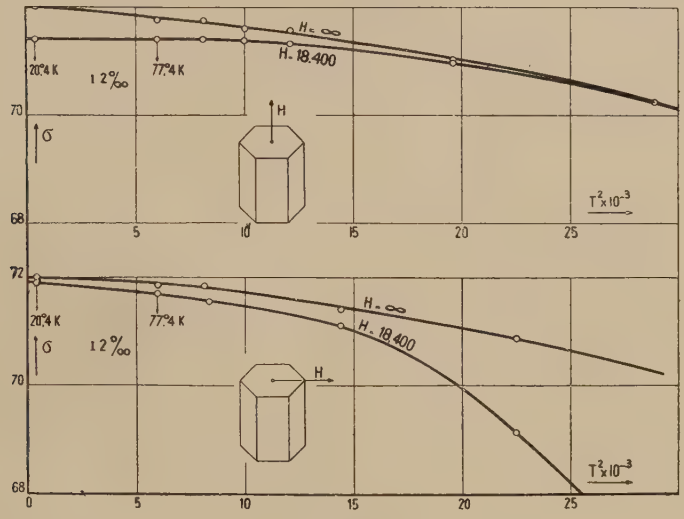

Fig. 17.

fondues. Dans ce cas, la courbure dans la représentation en T^2 est très atténuée, mais existe néanmoins. On trouve, par extrapolation,

$$\sigma_{\infty,0} = 72,04.$$

TABLEAU IV.

Suivant l'axe sénaire.

T°K.	$T^2.10^{-3}$.	$\sigma_{H_i=18400}$.	$\sigma_{H_i=\infty}$.
20,4.....	0,4	71,40	72,00
77,4.....	6,1	71,40	71,86
90,1.....	8,1	71,40	71,83
100,0.....	10,0	71,37	71,63
110,1.....	12,1	71,32	71,55
140,1.....	19,6	70,96	71,05
170,0.....	28,9	70,24	70,25
200,1.....	40,0	69,31	-

Tableau V.

Suivant une direction perpendiculaire à l'axe sénaire.

T° K.	$T^2.10^{-3}$.	$\sigma_{H_i=18400}$.	$\sigma_{H_i=\infty}$.
20,4.....	0,4	71,90	72,01
77,4.....	6,0	71,70	71,88
90,0.....	8,1	71,55	71,85
120,1.....	14,4	71,10	71,42
150,0.....	22,5	69,12	70,87
180,1.....	32,4	62,08	67,88
210,1.....	44,1	53,18	–
240,0.....	57,6	45,18	–
270,2.....	72,9	39,12	–
300,0.....	90,0	34,26	–

b. En fonction du champ. — La loi d'approche en $\frac{1}{H}$ à 20°,4 K et à 0° K, pour une direction perpendiculaire à l'axe sénaire (voir figures 18 et 19) est ici nettement en défaut. Il faut lui substituer la loi en $\frac{1}{H^2}$

$$\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{b}{H^2}\right)$$

avec, comme valeur de b : $4{,}05 . 10^5$.

Les courbes correspondant à des températures voisines de la température ordinaire, mettent en évidence un paramagnétisme superposé de la forme $\chi_0 H$, mais qui disparaît, comme dans le cas du nickel, à basse température; à 77°,4 K, il n'existe plus.

Du fait d'une distribution quelconque des axes binaires dans le plan perpendiculaire à l'axe sénaire, l'axe étudié dans ce plan n'est pas, à 20°,4 K, un axe de facile aimantation et des rotations ont encore manifestement lieu.

En ce qui concerne l'axe sénaire, la loi d'approche en $\frac{1}{H^2}$ est probable à très basse température; elle ne serait valable que pour des champs supérieurs à 13000 Oe, les trois derniers points donnant aussi bien une droite qu'une courbure légère.

Si nous confrontons ces résultats avec ceux qui sont mentionnés à la loi d'approche en fonction de la température, nous pouvons conclure que le moment à saturation, à une température donnée, est bien le même dans tous les azimuts et, qu'en particulier, les valeurs de $\sigma_{\infty,0}$ sont identiques; l'étude du monocristal de Mn^2Sb aboutit aux mêmes conclusions. On justifie ainsi les méthodes d'extrapolation exposées au début de ce travail par lesquelles on détermine les moments à saturation des corps polycristallins.

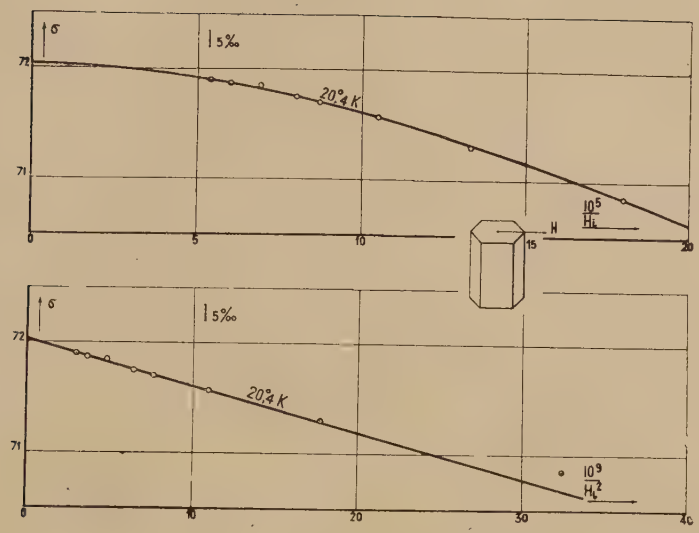
σ
5‰
72
71
20°4 K
0
5
10
15
20
$\frac{10^5}{H_i}$
H
σ
5‰
72
71
20°4 K
0
10
20
30
40
$\frac{10^9}{H_i^2}$

Fig. 18.

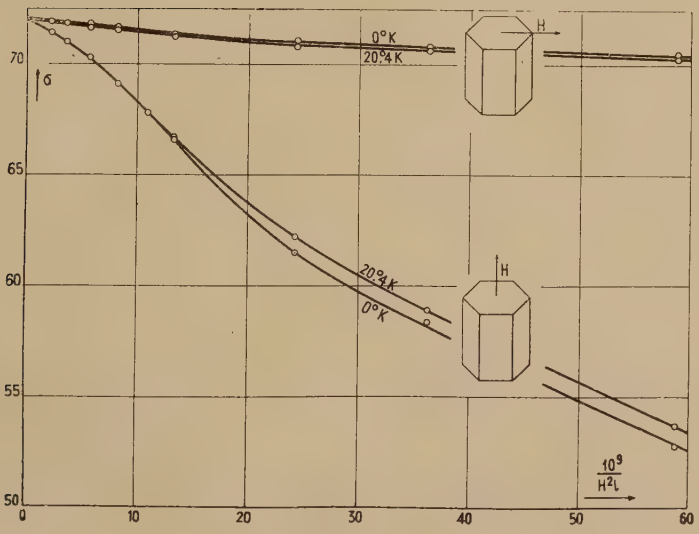
70
65
60
55
50
σ
0°K
20°4K
H
20°4K
0°K
H
0
10
20
30
40
50
60
$\frac{10^9}{H^2 i}$

Fig. 19.

La valeur de σ extrapolée à la température de 0° K et pour un champ infini est :

$$\sigma_{x,0} = 72,06.$$

20. **Moment à saturation de l'alliage de titre atomique $\tau = 50$ %.** Même après un triage magnétique aussi poussé que possible Mn Bi est, ainsi que nous l'avons vu, accompagné d'un excès de bismuth.

Pour obtenir la saturation absolue de l'alliage de titre atomique $\tau = 50$ %, il était nécessaire de connaître la composition exacte de l'échantillon utilisé pour les mesures. Les analyses chimiques ont été exécutées avec le plus grand soin par M. Arrivaut.

Chaque lot de poudre analysé était homogène au millième près; cette homogénéité a été vérifiée par des mesures magnétiques effectuées sur plusieurs échantillons appartenant au même lot.

J'ai déterminé la saturation absolue des trois lots les plus riches en Mn Bi. On trouvera ci-dessous les résultats des analyses chimiques, en pour 100, et des mesures magnétiques.

	Lot n° 1.	Lot n° 2.	Lot n° 3.
Mn.....	19,72	20,10	20,03
Bi.....	80,25	79,82	79,80
	99,97	99,92	99,83

	$\sigma_{x,0}$ expérimental.	Moment à saturation de la combinaison Mn Bi ($\tau = 50$ %). en μ_W.	en μ_B.
Lot n° 1.....	71,18	17,61	3,54
Lot n° 2.....	72,00	17,46	3,51
Lot n° 3.....	72,05	17,51	3,52

D'où les valeurs moyennes, connues à $\pm$ 0,5 % :

$$\sigma_{x,0} = 74,8 \pm 0,4,$$
$$n = 17,5 \pm 0,08\ \mu_W,$$
$$n = 3,52 \pm 0,017\ \mu_B.$$

21. **Phénomènes accompagnant l'irréversibilité du point de Curie.** — L'observation de la figure 9 montre la chute verticale de l'aimantation spontanée après un coude subitement apparu sur une courbe qui est ainsi brusquement interrompue. Cette remarque, jointe au fait que le point de Curie est irréversible, laisse prévoir, non pas un point de Curie, mais un point de transformation. Le point de Curie classique est en effet réversible, et, à ce point, on ne relève pas de discontinuité sur la courbe d'aimantation spontanée.

Pour vérifier si une telle hypothèse était exacte, des diagrammes X de poudres ont été réalisés par M. Guinier, à des températures situées au-dessous et au-dessus de 360° C. Ces recherches sont particulièrement délicates car Mn Bi doit être chauffé dans un vide cathodique, en utilisant un montage qui permette le passage des rayons X; de plus, le bismuth, que l'on ne peut séparer totalement de la poudre de Mn Bi, augmente encore les difficultés de cette étude.

M. Guinier s'est particulièrement attaché à obtenir les premières raies afin de rechercher les raies de surstructure.

Tous les diagrammes obtenus sont identiques, ce qui prouve : qu'il n'y a pas passage de l'ordre au désordre, que les réseaux sont semblables et qu'il ne peut exister, entre les paramètres, que des différences inférieures à quelques pour 100.

La mesure précise de la maille fera l'objet d'un travail ultérieur nécessitant l'obtention des dernières raies.

J'ai complété ces recherches par une analyse thermique. La figure 20 est la reproduction de la courbe d'expérience $f(\theta, t) = 0$ (θ = température, t = temps); j'ai simplement mis en évidence les anomalies en prolongeant les courbes par des tirets.

Pour cet essai, environ 300^g de Mn Bi ont été placés dans un four où un bon vide a été maintenu pendant le chauffage afin d'éviter l'oxydation. La variation, en fonction du temps, de la force électromotrice d'un couple chromel-alumel placé à l'intérieur de l'éprouvette, était tracée par un potentiomètre enregistreur à plusieurs réglages. Sur cette courbe on peut faire les remarques suivantes :

De A à B, on ne relève aucune particularité. De B à C, passage au nouveau réglage 8-18 mV. De C à D, la fusion du bismuth en excès est nettement marquée par un palier à 271°, et, à 359-360°, une anomalie se manifeste. En D, refroidissement du four jusqu'en E et nouvelle anomalie à 340°. On observe les anomalies successives se reproduisant, au chauffage à 359-360°, et au refroidissement à 340°.

A 445°, nouvelle anomalie; à partir de J, refroidissement; aucune particularité ne se remarque plus, ni à 445°, ni à 360°, ni à 340°.

Ainsi l'analyse thermique met en évidence, aux températures de 348° C, 360° C et 445° C des crochets, qui, par leur forme, caractérisent une chaleur latente de transformation, plutôt qu'une anomalie de seconde espèce de la chaleur spécifique. J'ai en effet enregistré, avec le même procédé, les courbes $f(\theta, t) = 0$ du fer et du nickel sur lesquelles on ne remarque aucun crochet au passage du point de Curie.

Les résultats de l'analyse thermique, ainsi que l'irréversibilité du point de Curie rendent donc probable l'hypothèse d'un point de transformation, et l'étude aux rayons X montre que la modification du réseau, si elle existe, est peu profonde.

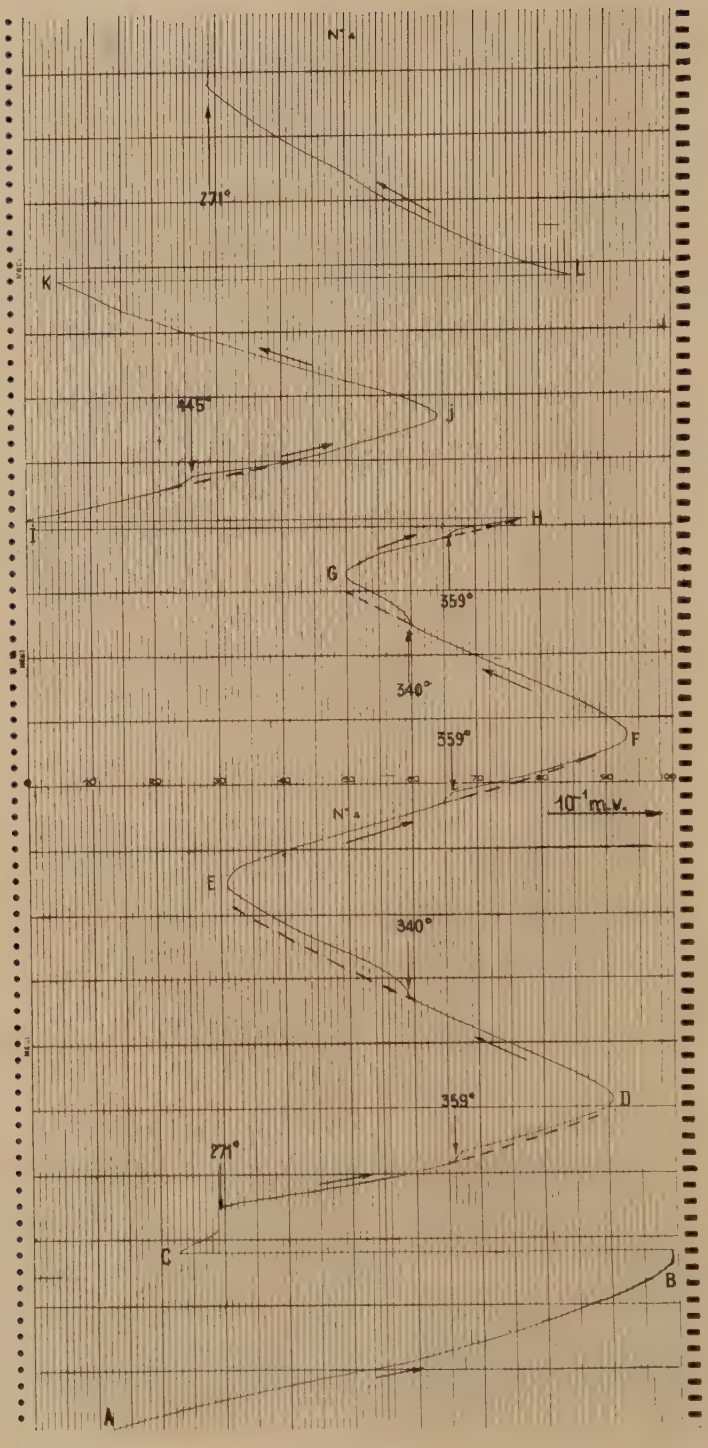

Fig. 20.

Une confirmation supplémentaire de cette hypothèse a été apportée par l'étude thermique et par les diagrammes X du composé Mn As qui présente des anomalies semblables à 45° C et à 34° C. Cette question sera discutée dans l'étude consacrée à ce dernier corps.

L'étude thermique fournit encore un renseignement important : elle montre que la formation de Mn Bi à 445° est très lente, ce qui justifie les méthodes de préparation nécessitant de longues durées de chauffage.

CHAPITRE II.

CHAMP COERCITIF ET MAGNÉTISME RÉMANENT DES ALLIAGES MANGANÈSE-BISMUTH.

J'ai constaté que les ampoules de Mn Bi orienté, préparées pour l'étude du moment à saturation, présentaient des propriétés remarquables de coercitif et de rémanence.

22. **Méthodes de mesure.** — J'ai utilisé, pour la mesure du champ coercitif et du magnétisme rémanent, la méthode d'extraction qui m'a servi à l'étude de l'aimantation.

a. Détermination du champ coercitif. — Après avoir aimanté, dans un champ de 20 000 Oe, l'ampoule de Mn Bi, celle-ci est extraite de l'entrefer de l'électro-aimant, le champ dans l'entrefer étant dirigé en sens inverse du champ inducteur. Lorsque $\vec{H}_r = -\vec{H}$, le spot du balistique reste au zéro quand l'échantillon est retiré du champ.

Il est difficile de déterminer directement H_r ; on peut y arriver par tâtonnements, mais il est plus simple de tracer une partie de la courbe d'hystérésis. L'intersection de cette branche avec l'axe des champs donne le champ coercitif avec une erreur relative de 1 %, compte tenu de toutes les causes d'erreurs possibles. Le champ coercitif, mesuré d'après cette méthode, est le champ pour lequel l'aimantation est nulle ; je le désignerai par ${}_\sigma H_r$, pour le distinguer de ${}_\mu H$ qui est le temps coercitif pour lequel l'induction est nulle dans le corps de l'aimant. Comme nous le verrons plus loin, ${}_\sigma H_r$ peut être très différent de ${}_\mu H_r$.

b. Détermination du magnétisme rémanent. — Le champ dans l'entrefer ayant une valeur donnée, par l'extraction de l'ampoule, on a directement l'aimantation rémanente σ_r en fonction du champ.

Mais la valeur σ_r pour un champ extérieur nul n'est pas la valeur exacte de la rémanence, car l'échantillon se trouve placé dans son propre champ démagnétisant de forme.

Il n'est pas possible de calculer le champ démagnétisant de forme, mais, par l'étude de l'aimantation, nous avons vu qu'il était, à saturation, de l'ordre de 1500 Oe.

Les valeurs de σ_r que je donne, non corrigées de l'influence du champ démagnétisant de forme, sont donc approchées par défaut. En tenant compte de l'allure de la courbe d'hystérésis, j'ai pu déterminer que l'erreur relative commise ainsi était de l'ordre de 3 à 5 %.

23. **Champ coercitif en fonction de la grosseur des grains.** — Les valeurs du champ coercitif paraissant dépendre de la grosseur des grains, je me suis proposé d'étudier ce problème.

Il était nécessaire de calibrer les poudres. J'ai d'abord utilisé, à cet effet, des tamis de mailles de plus en plus fines allant jusqu'à la maille 350 (46$^{\mu}$).

Avec la poudre passant au tamis 350, j'ai essayé d'obtenir un échelonnement dans un liquide plus ou moins visqueux; cette méthode ne m'a donné aucun résultat, à cause de la grande densité des poudres. D'autres essais, effectués à l'aide d'un « cyclone » d'air, avec chambres de décantation, n'ont pas mieux abouti; j'obtenais bien des grains de diamètres moyens décroissants, mais chaque lot était composé de grains de diamètres très différents.

C'est grâce à l'appareil construit dans le Laboratoire de M. Pauthenier, appareil dans lequel les particules sont entraînées, dans certaines conditions, par un violent courant d'air dans un champ électrique élevé, que ce calibrage a été obtenu d'une façon satisfaisante jusqu'à un diamètre moyen de 3$^{\mu}$,3.

Des essais effectués sur deux lots de poudre m'ont donné les mêmes valeurs relatives du champ coercitif en fonction du diamètre des grains.

Le champ coercitif est très variable et dépend de la valeur de l'aimantation à saturation du lot trié, toutes choses égales par ailleurs. Ce sont les poudres dont le σ_s se rapproche le plus de celui de l'alliage de titre atomique $\tau = 50$ % qui donnent les plus grandes valeurs de H_r.

Les différences de σ_s, de l'ordre de 10 %, correspondant à deux lots de poudres triées magnétiquement de la même manière et passées au tamis 350, peuvent donner, à température ordinaire, des différences de H_r de l'ordre de 1000 Oe. Mais les valeurs de H_r de poudres ayant des σ_s proches du maximum obtenu, se retrouvent à 2 ou 3 % près.

La préparation de l'alliage a donc une influence primordiale; il est nécessaire d'employer un alliage bien cristallisé et le plus riche possible en Mn Bi pour obtenir des poudres présentant les meilleures propriétés d'aimant. La formation d'une solution solide n'ayant pas les mêmes propriétés magnétiques que la combinaison Mn Bi pourrait rendre compte de cette particularité, mais cette hypothèse est peu probable, car aucune autre propriété étudiée n'a mis en évidence une telle solution.

Je donne (Tableau VI, fig. 21) les résultats des mesures effectuées sur une poudre de Mn Bi orienté dont le σ_s est proche du maximum.

La courbe $H_c = f(d)$ ressemble à une hyperbole équilatère. La courbe $H = f\left(\frac{1}{d}\right)$ montre que, tout en s'approchant, la loi n'est pas hyperbolique et que la valeur de H_c tend vers une limite supérieure quand d tend vers zéro.

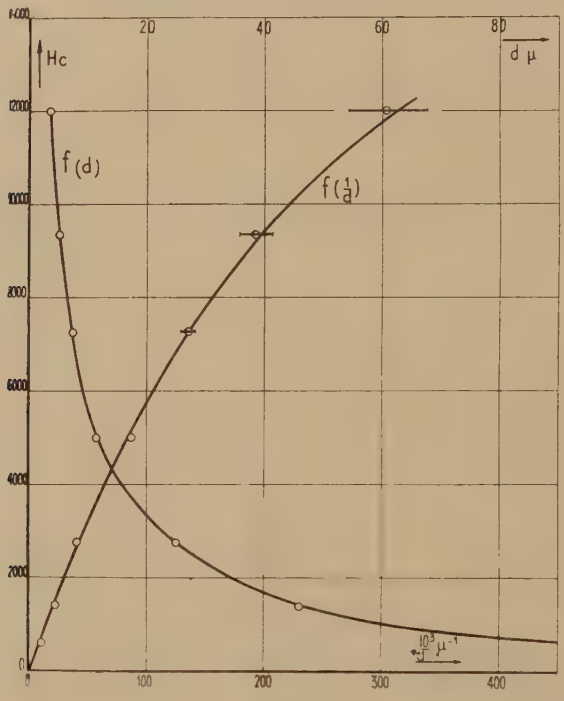

Fig. 21.

Tableau VI.

d en μ.	$\frac{10^3}{d}$.	H_c.	d en μ.	$\frac{10^3}{d}$.	H_c.
100.....	10	600	7,3.....	136	7 250
46.....	22	1 400	5,2.....	192	9 350
25.....	40	2 650	3,3.....	303	12 000
11,4.....	87	5 000			

Jusqu'à quel point peut-on considérer la courbe tracée comme exacte ? Dans le calibrage des poudres, la détermination du diamètre des grains a été faite à l'aide d'un micromètre; les mesures ont été effectuées sur

200 grains pour chaque lot de poudre, les nombres du Tableau VI correspondent au maximum de la courbe en cloche obtenue. Mais une autre difficulté se présente : pour un même lot de poudre, par exemple pour celui dont les grains ont un diamètre moyen de $3^{\mu},3$, la courbe en cloche s'étage sur près de 1^{μ}; quelle contribution ces grains de diamètres différents apportent-ils au champ coercitif ?

Ayant mélangé deux lots de poudres de diamètres moyens 25^{μ} et $11^{\mu},4$, de H_c respectifs : 2750 et 5000 Oe, j'ai obtenu un H_c de 4100 Oe; j'ai tenu compte de ce résultat dans le tracé approximatif de la courbe.

L'extrapolation de la courbe $H_c = f\left(\frac{1}{d}\right)$ montre que, pour Mn Bi à l'état non granulaire, H_c est voisin de zéro; Mn Bi à l'état massif ne doit pas avoir de propriétés d'aimant.

Je n'ai pas vérifié cette conclusion, car je n'ai pu préparer Mn Bi à l'état massif, celui-ci se présente toujours en grains plus ou moins gros, noyés dans du bismuth, comme le mettent bien en évidence les figures 6, 7, 8. Ces grains, de diamètre variable d'un culot à l'autre, entraînent donc l'existence de champs coercitifs eux-mêmes variables d'un culot à l'autre. Mais il est peu probable qu'un changement d'allure se produise sur la courbe $H_c = f\left(\frac{1}{d}\right)$ pour des diamètres de grains supérieurs à 100^{μ}.

Jusqu'à un diamètre de grain de 25^{μ} la variation $H_c = f\left(\frac{1}{d}\right)$ est linéaire, puis elle s'incurve pour tendre probablement vers une limite supérieure.

De toutes les valeurs de champ coercitif mesurées jusqu'à présent, celles que j'ai déterminées pour Mn Bi sont de beaucoup les plus élevées; ainsi, à température ordinaire, pour un diamètre de $3^{\mu},3$, le champ coercitif est de 12 000 Oe; et, d'après la forme de la courbe $H_c = f\left(\frac{1}{d}\right)$, il doit dépasser 15 000 Oe pour des diamètres inférieurs à un micron. Les plus fortes valeurs jusqu'ici trouvées appartenaient aux alliages massifs : Ag^5 Mn Al, avec ${}_{\sigma}H_c = 5000$ Oe, Pt-Co et Pt-Fe avec respectivement ${}_{B}H_c = 2650$ et 1570 Oe, enfin Fe-Ni-Al-Co-Ti avec ${}_{B}H_c = 800$ Oe.

24. **De l'origine et de la valeur du champ coercitif.** — On peut se demander si ce champ coercitif n'est pas dû aux tensions intérieures développées par écrouissage. Trois essais sont venus infirmer cette hypothèse.

1° J'ai effectué des recuits prolongés à différentes températures, jusqu'à $T = 440°$ C, le champ coercitif n'a pas été modifié.

2° Si, dans la préparation de Mn Bi sous champ, avec du manganèse distillé, on prend soin de ne pas tasser les poudres, on obtient un alliage de structure granulaire. On constate que cet alliage est orienté et qu'il possède un champ coercitif d'autant plus important que les grains ayant

servi à sa préparation étaient plus fins. Ce champ coercitif possède les mêmes propriétés, en particulier vis-à-vis de la température et de l'orientation, que celui d'un alliage obtenu par fusion, broyage et triage. Si l'on joint à cette préparation celle que l'on peut effectuer, toujours sous champ avec et du manganèse distillé, mais en partant cette fois-ci de poudres très fortement comprimées sous plusieurs tonnes, et qui conduit à un alliage d'aspect massif orienté, mais ne possédant qu'un champ coercitif très faible, on a ainsi apporté la preuve que l'écrouissage n'est pas la cause du champ coercitif, mais que celui-ci est inhérent à l'état divisé de la matière.

3° M. Guinier n'a constaté aucune différence entre les diagrammes X de Mn Bi préparé à basse température dans un champ et de celui obtenu par broyage et tamisage.

On peut se demander enfin si ce champ coercitif n'est pas dû à une altération de la surface des grains. La préparation de Mn Bi granulaire, à basse température, dans une ampoule scellée, vient encore infirmer cette hypothèse.

L'état divisé de l'alliage est donc le facteur nécessaire à l'existence du champ coercitif, mais d'autres facteurs influent sur sa valeur, ce sont la température et l'orientation des cristaux. Cette double influence peut se résumer, comme nous le verrons par la suite, en disant que H_c est fonction de l'énergie magnétocristalline.

25. **Influence de la température sur le magnétisme rémanent et le champ coercitif.** — J'ai d'abord effectué cette étude en employant une poudre de MnBi formée de grains passant au tamis 350, c'est-à-dire de diamètres inférieurs ou égaux à 46^{μ}.

J'ai ensuite repris ces mesures en employant une poudre calibrée dont le diamètre des grains variait entre 46^{μ} et $3^{\mu},3$.

Dans les deux cas, j'ai aimanté l'échantillon dans un champ de 20 000 Oe après chaque détermination de σ_r et de H_c.

L'ampoule a été refroidie par le procédé utilisé pour l'étude de l'aimantation.

1° Étude suivant l'axe sénaire.

a. Poudre passant au tamis 350 (voir Tableau VII et fig. 22). — A 320° K, la courbe $\sigma_r = f(T)$ présente un maximum pour lequel $\sigma_r = \sigma_s$, compte tenu du champ démagnétisant de forme. Pour $T > 320°$ K, σ_r reste égal à σ_s et baisse comme lui en fonction de la température.

Entre la température ordinaire et 120° K environ, on observe une baisse très rapide et régulière de l'aimantation rémanente, puis σ_r tombe à la valeur 0 à la température d'interversion des axes de facile aimantation.

Bien que la courbe $H_c = f(T)$ soit continuellement croissante et ne présente pas de maximum, il existe un certain parallélisme entre les variations de H_c et celles de σ_r.

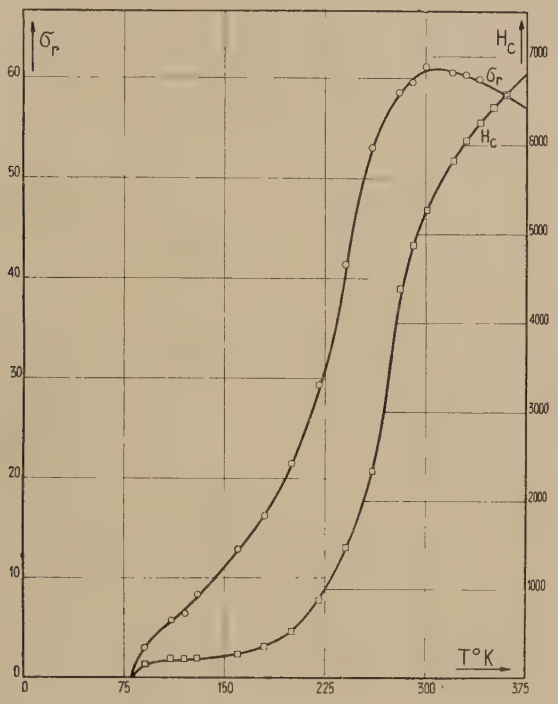

Fig. 22.

Tableau VII.

T°K.	σ_r.	H_c.	T°K.	σ_r.	H_c.
77.....	0	0	260.....	53,1	2 530
90.....	5,3	100	280.....	58,6	4 380
110.....	7,5	205	290.....	59,6	4 880
120.....	8,6	205	300.....	61,2	5 270
130.....	9,7	220	320.....	60,6	5 825
160.....	12,9	260	330.....	60,4	6 050
180.....	16,3	353	340.....	59,9	6 245
200.....	21,5	527	350.....	59,2	6 430
220.....	29,4	875	360.....	58,4	6 570
240.....	41,4	1 470			

A 360° K, H_c atteint des valeurs voisines de 6500 Oe, il décroît très rapidement quand T diminue et, à 90° K, il n'est plus que de 100 Oe. Comme σ_r, il s'annule à la température du changement d'axes.

La variation de H_c en fonction de T n'est pas réversible. Si on refroidit l'ampoule de la température ordinaire à — 50° C par exemple, le champ coercitif tombe de 4900 Oe à 875 Oe. En réchauffant ensuite à température ordinaire, H_c reste égal à 875 Oe, et il est nécessaire de réaimanter l'échantillon pour retrouver la valeur primitive de 4900 Oe.

Ce phénomène est inverse de celui que l'on observe habituellement : pour les aimants ordinaires, H_c croît de façon réversible quand la température diminue.

b. Poudre de 3$^{\mu}$,3 (Tableau VIII et fig. 23). — Aux basses températures la courbe $\sigma_r = f(T)$ se comporte comme celle de la figure 22, mais la grosse différence entre ces courbes est que, depuis 230° K

Fig. 23.

jusqu'à 310° K, σ_r reste constant : le maximum est étalé sur un intervalle voisin de 100°. J'ai retrouvé cette même constance sur d'autres poudres calibrées de diamètre inférieur à 10$^{\mu}$. Le palier est d'autant plus étendu que le diamètre des grains est plus petit.

Tableau VIII.

T°K.	σ_r	H_r	T°K.	σ_r	H_r
300.....	64	12 000	180.....	44,6	2 000
290.....	64	11 280	160.....	24,7	1 250
280.....	64	10 580	140.....	12,8	700
260.....	64	8 690	120.....	5,8	500
240.....	64	6 260	100.....	3,0	220
230.....	64	5 390	90.....	2,5	160
220.....	63,8	4 570	80.....	0	0
200.....	58,8	2 940	77.....	0	0

En ce qui concerne le champ coercitif, les phénomènes sont tout différents. Quel que soit le diamètre des grains, on trouve une variation continue de H_r en fonction de la température. On peut remarquer que cette chute rapide de H_r, quand la température diminue, rappelle celle de K (fig. 16), ce qui suggère une relation étroite entre l'énergie magnétocristalline et le champ coercitif. Les courbes $H_r = f(T)$ et $K = f(T)$ sont d'autant plus proches que le diamètre des grains est plus petit.

2° Étude a l'état non orienté. — L'étude de σ_r et de H_r a été faite sur des poudres calibrées. Les phénomènes décrits ci-dessus se retrouvent, mais l'intervalle pour lequel σ_r est indépendant de la température est plus réduit. Ainsi, pour la poudre de 3μ,3, je n'ai observé la constance de σ_r que de 310° à 270° K.

26. **Influence de l'orientation sur le magnétisme rémanent et le champ coercitif.**

1° Étude suivant l'axe sénaire.

a. Poudre passant au tamis 350. — Les courbes de la figure 24, correspondant au Tableau IX, représentent, à 290° K, les variations de H_r, σ_r et de l'aimantation σ, en fonction du champ extérieur H.

Une caractéristique de ces courbes est le parallélisme existant entre σ_r et H_r.

Des champs très importants, dépassant même 20 000 Oe, doivent être utilisés pour obtenir les valeurs maxima de σ_r et de H_r.

On observe également une anomalie sur les courbes $\sigma_r = f(H_r)$ et $H_r = f(H_r)$. Pour des champs extérieurs faibles, H_r et σ_r croissent très lentement en fonction de H_r, il y a formation d'un palier auquel vient se raccorder la courbe normale.

b. Poudre de 3$^{\mu}$,3. — La courbe $H_c = f(H_e)$ présente une grande analogie avec celle de la figure 24; l'allure générale des phénomènes est la même, mais ici l'anomalie est très réduite, elle n'a lieu que pour les très faibles valeurs de H_e et de H_c, et la courbe croît ensuite régulièrement.

H_c a pratiquement atteint son maximum pour un champ de 20 000 Oe.

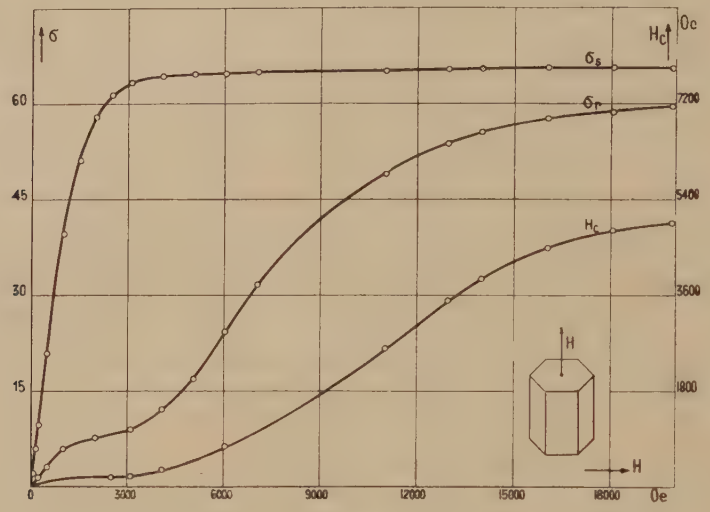

Fig. 24.

TABLEAU IX.

H_e.	H_c.	σ_s.	σ_r.	H_e.	H_c.	σ_s.	σ_r.
80.....	0	2,1	0,5	5 075....	435	64,6	16,8
155.....	30	5,9	0,9	6 050....	735	64,7	24,2
230.....	50	9,6	1,4	7 050....	1 025	64,9	31,6
500.....	90	20,8	3,1	11 030....	2 595	65,1	48,9
1 010.....	140	39,6	5,9	12 970....	3 495	65,3	53,7
1 515.....	170	51,1	7,0	13 990....	3 900	65,4	55,5
2 010.....	175	57,9	7,6	16 050....	4 485	65,6	57,7
2 500.....	175	61,4	8,2	18 070....	4 820	65,6	58,6
3 090.....	195	63,3	8,9	19 900....	4 955	65,7	59,6
4 080.....	320	64,3	12,1				

2° ÉTUDE A L'ÉTAT NON ORIENTÉ.

a. Poudre passant au tamis 350. — J'ai réuni, figure 25, les courbes relatives à un axe sénaire, à une direction normale à l'axe sénaire et à l'état non orienté de la poudre; les valeurs numériques relatives à ce dernier état sont portées au Tableau X.

Les résultats principaux sont les suivants :

$$\sigma_r \text{ statistique} \# \frac{\sigma_r \text{ orienté}}{3},$$

$$H_c \text{ statistique} \# \frac{H_r \text{ orienté}}{2}.$$

Les valeurs maxima de H_c et de σ_r sont pratiquement atteintes pour un champ de 20 000 Oe, alors que σ_s, égal à 48, est encore loin de l'aimantation à saturation.

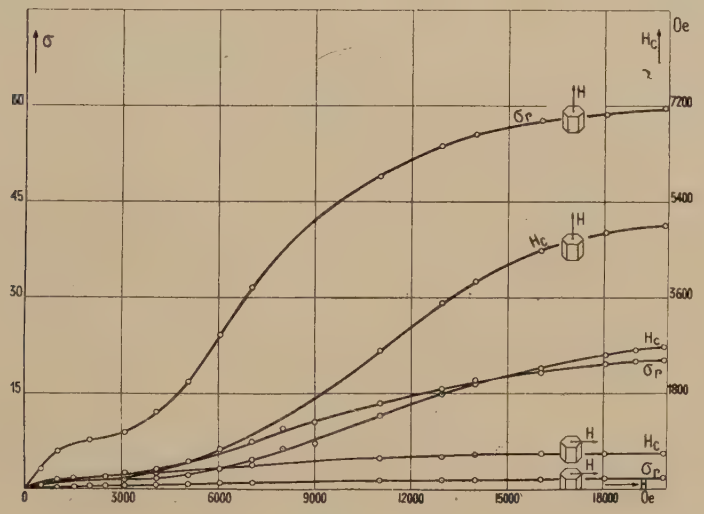

Fig. 25.

Tableau X.

$H_{c'}$	$H_{c''}$	$\sigma_{s'}$	$\sigma_{r'}$	$H_{c'}$	$H_{c''}$	$\sigma_{s'}$	$\sigma_{r'}$
230.....	30	2,7	0,3	8 020....	760	36,1	9,5
500.....	60	5,7	0,6	9 000....	857	37,4	10,5
1 010.....	100	11,4	1,5	11 030....	1 380	40,0	13,4
1 515.....	130	15,7	1,6	12 970....	1 780	42,2	15,7
2 500.....	170	22,5	1,9	13 990....	1 980	43,5	17,1
3 090.....	175	25,2	2,5	16 050....	2 270	45,7	18,2
4 080.....	197	28,7	3,1	18 070....	2 525	47,3	19,6
5 075.....	257	31,0	4,3	19 010....	2 615	47,9	20,0
6 050.....	380	32,8	5,4	19 900....	2 680	48,3	20,2
7 050.....	565	34,7	7,5				

b. Poudres calibrées. — Cette étude montre que le rapport $\frac{\sigma_r \text{ statistique}}{\sigma_r \text{ orienté}}$ augmente quand le diamètre des grains diminue. Pour des grains de

diamètre $d = 3^{\mu},3$, on trouve :

$$\frac{\sigma_r \text{ statistique}}{\sigma_r \text{ orienté}} = \frac{45}{100}.$$

En fait, ce rapport tend vers $\frac{1}{2}$ pour des grains de diamètre assez petit.

Le champ coercitif ne semble pas subir ces variations en fonction de d. Pour une poudre de $3^{\mu},3$, nous retrouvons encore

$$\frac{H_c \text{ statistique}}{H_c \text{ orienté}} \neq \frac{1}{2}.$$

3° Étude suivant un axe perpendiculaire a l'axe sénaire.

Les variations de H_c et de σ_r en fonction de H_c, relatives à la poudre passant au tamis 350, sont représentées figure 25.

Les résultats dépendent beaucoup de la plus ou moins parfaite orientation des cristaux. Je trouve à $T = 290°$: $H_c = 760$ Oe, $\sigma_r = 1,4$. Pour une poudre de $3^{\mu},3$: $H_c = 200$ Oe et $\sigma_r = 0,7$. Il semble donc bien que si la poudre était parfaitement orientée, nous trouverions un champ coercitif nul suivant une direction perpendiculaire à l'axe sénaire.

Cette conclusion est appuyée par l'observation suivante : en réaimantant une poudre orientée dans un champ faisant avec l'axe sénaire un angle φ, compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$, on obtient un aimant dont la ligne des pôles reste invariable, quel que soit φ, et est matérialisée par la direction de facile aimantation.

27. **Conclusions.** - L'étude du magnétisme rémanent et du champ coercitif, effectuée sur la poudre de MnBi, permet d'énoncer les conclusions suivantes :

1° L'intensité du champ coercitif dépend, en premier lieu, de l'*état de division* de la substance; H_c est d'autant plus élevé que le diamètre des grains est plus petit.

Il n'a pas été possible d'établir une relation simple entre le diamètre des grains et le champ coercitif, mais la courbe $H_c = f\left(\frac{1}{d}\right)$ semble bien montrer que le champ coercitif tend vers une limite supérieure, atteinte avec des grains de diamètre inférieur au micron.

2° Le rapprochement des courbes $H_c = f(T)$ et $K = f(T)$, ainsi que l'étude de H_c suivant les axes cristallins, montrent que la valeur du champ coercitif est fonction de l'*énergie magnétocristalline*.

28. **Propriétés d'aimant.** Désignons par H_u le champ utile dans l'entrefer, par B et H l'induction et le champ dans le corps de l'aimant

et supposons un aimant idéal sans fuite. Nous avons, en considérant les énergies :

$$\frac{H_u^2 . V}{8\pi} = \frac{B . H . V_1}{8\pi},$$

V et H_u sont imposés par les conditions d'utilisation de l'aimant; V_1, volume de l'aimant, devant être minimum, un aimant sera donc d'autant meilleur que le produit BH sera plus grand, le produit $(B.H)_{max}$ est appelé coefficient de qualité.

Ce résultat n'est vrai qu'à titre de test, pour comparer des aimants construits en alliages différents. Il convient, en effet, de voir dans chaque cas particulier, à coefficient de qualité égal, s'il est plus avantageux de prendre un alliage à forte rémanence ou à coercitif élevé.

Pratiquement, on caractérise aussi un aimant par le produit de l'induction rémanente $B_r = 4\pi\sigma$ par le champ coercitif ${}_BH_c$. Ce produit donne une indication moins précise que le coefficient de qualité, le rapport $\frac{(B.H)_{max}}{B_r . {}_BH_c}$ pouvant varier de 15 % d'une substance à l'autre.

Il serait intéressant de comparer l'aimant Mn Bi aux meilleurs aimants existants, mais il faudrait pour cela connaître la valeur ${}_BH_c$ qui entre dans le coefficient de qualité, alors que mes mesures donnent ${}_\sigma H_c$. Il est possible de déterminer une limite supérieure approximative de ${}_BH_c$; en effet, puisque $B_r = 4\pi d . \sigma$,

$$B_{r\,MnBi} \neq 7500 \text{ gauss.}$$

Cette valeur de B_r est une valeur maximum qui serait obtenue avec un taux de remplissage égal à l'unité et avec une poudre parfaitement orientée. Dans les mesures effectuées, ce coefficient de remplissage était très faible afin de faciliter l'orientation, et variait de 0,15 à 0,3 environ. La valeur de ${}_BH_c$ ne peut dépasser la valeur de B_r max, donc si nous admettons B_r max $\neq$ 7500 gauss, nous aurons ${}_BH_c$ max = 7500 Oe.

Ces résultats mettent en évidence la grande différence qui existe entre ${}_BH_c$ et ${}_\sigma H_c$; nous avons, en effet, trouvé avec des grains de 3μ,3 :

$${}_\sigma H_c = 12\,000 \text{ Oe.}$$

De ces valeurs numériques, on tire, en tenant compte de la forme de la courbe d'hystérèse :

$$(B.H)_{max} \neq 180 . 10^5.$$

Intérêt pratique. — On peut distinguer trois périodes dans la fabrication des aimants. Jusqu'en 1917 on employait surtout des aciers contenant environ 1 % de C, possédant une rémanence de 12000 à 13000 gauss, un champ coercitif de 20 à 30 Oe et un $(B.H)_{max}$ égal à $1{,}5 . 10^5$, et aussi des aciers au chrome de coefficient de qualité double

environ. A partir de 1917, c'est l'acier au cobalt qui devient l'acier à aimant le meilleur, avec une rémanence de 11000 gauss, un champ coercitif de 227 Oe et un produit $(B.H)_{max}$ égal à $12{,}5.10^5$. Enfin en 1931, les Japonais découvrent les Fe-Ni-Al qui conduisent à une rémanence de 7150 gauss, un champ coercitif de 785 Oe et un coefficient de qualité de $20{,}3.10^5$.

On peut encore citer les Pt-Fe et les Pt-Co qui donnent les coefficients de qualité les plus élevés : $37{,}7.10^5$ et $30{,}7.10^5$; mais, en pratique, ces alliages ne sont pas utilisés à cause de leur prix de revient élevé.

Le gain obtenu en employant MnBi serait donc considérable si l'on pouvait utiliser la poudre dans les conditions idéales de finesse de grains, d'orientation et de densité.

CHAPITRE III.

ALLIAGES MANGANÈSE-ANTIMOINE.

29. **Travaux antérieurs.** — Le diagramme des alliages manganèse-antimoine paraissait bien étudié. Des travaux effectués par : Arrivaut [24], Williams [25], Oftedal [26], Honda-Ishiwara [27], Murakami-Hatta [28], Schimizu]29], on pouvait conclure à l'existence de trois composés définis : Mn Sb, $Mn^3 Sb^2$, $Mn^2 Sb$ et de deux solutions solides.

Je me suis proposé l'étude magnétique des composés définis et solutions solides, et cette étude conduit à un diagramme différent de ceux qui furent publiés jusqu'ici.

30. **Préparation des alliages.** — J'ai utilisé, pour la préparation de ces alliages, la méthode générale décrite, en employant comme constituants du manganèse distillé et de l'antimoine Rhône-Poulenc à 99,9 %.

Le manganèse et l'antimoine réduits en poudre et bien mélangés sont portés à 1100° et l'alliage est refroidi lentement en trois jours.

Malgré la distillation de l'antimoine, qui entraîne une perte de poids de 1 %, il n'a pas été nécessaire d'effectuer des analyses chimiques : je me suis assuré que la sublimation du manganèse, sous cette pression et à cette température, est négligeable; la synthèse donne donc la composition de l'alliage à quelques millièmes près.

La difficulté à vaincre a été d'obtenir des culots homogènes; pour y parvenir, je les ai refondus en général une fois.

COMPOSÉ DÉFINI Mn^2Sb.

31. **Préparation et données cristallographiques.** — MM. Wyart (1) et Laval ont vérifié, par des diagrammes X, que les échantillons ayant

(1) M. Wyart a bien voulu faire exécuter, au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, de nombreux diagrammes X des alliages manganèse-antimoine, manganèse-étain, manganèse-arsenic. Ses conseils ainsi, que ceux de M. Laval, m'ont été très précieux pour l'interprétation de ces diagrammes, j'exprime à tous deux mes remercîments les plus vifs.

servi aux mesures étaient bien des monocristaux, (*fig.* 26), j'ai donc pu en faire l'étude magnétique suivant les axes cristallins.

Fig. 26.

J'ai préparé ces monocristaux en traversant très lentement la température de fusion qui est d'environ 948° C. Pour atteindre ce résultat, j'ai alimenté le four par l'intermédiaire d'une résistance liquide dans laquelle plongeaient deux lames métalliques de profil approprié. On règle la vitesse de refroidissement par la vitesse de vidange du récipient. Pour que ce dispositif soit efficace, il est nécessaire que la tension d'utilisation soit constante; j'ai réalisé cette condition par le montage d'un régulateur de tension.

Mn^2Sb cristallise dans le système quadratique [30], les paramètres absolus sont les suivants :

$$a = 4{,}08\ \text{Å}, \qquad c = 6{,}56\ \text{Å}.$$

Les coordonnées relatives des atomes de manganèse et d'antimoine sont :

$$Mn_I : \left(0\,0\,0\right);\ \left(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0\right). \qquad Mn_{II} : \left(0\,\tfrac{1}{2}+0{,}27\right);\ \left(\tfrac{1}{2}\,0-0{,}27\right)$$

$$Sb : \left(0\,\tfrac{1}{2}-0{,}30\right);\ \left(\tfrac{1}{2}\,0+0{,}30\right).$$

J'ai taillé, pour l'étude magnétique, des échantillons en forme de disque, les bases de ce disque étant les plans de clivage perpendiculaires à l'axe quaternaire et contenant par conséquent les deux axes binaires.

32. **Étude magnétique suivant l'axe quaternaire.** — D'après l'étude aux rayons X, l'axe quaternaire est l'axe de grande aimantation à température ordinaire. Le Tableau XI et la figure 27 donnent et traduisent les variations de l'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs du champ.

Tableau XI.

T° K.	$\sigma_{H_e=500.}$	$\sigma_{H_e=1515.}$	$\sigma_{H_e=3090.}$	$\sigma_{H_e=5075.}$	$\sigma_{H_e=7050.}$	$\sigma_{H_e=9000.}$	$\sigma_{H_e=13990.}$	$\sigma_{H_e=19900.}$
0 (extrapolé).....	4,20	10,09	16,90	23,39	29,77	34,40	41,84	44,00
20,4.....	4,29	10,27	17,01	23,49	29,82	34,46	41,89	43,93
77,4.....	4,47	10,88	17,65	24,52	30,43	35,07	41,74	43,65
100.....	4,61	11,20	18,23	25,42	31,31	36,08	41,61	43,23
120.....	4,80	11,56	19,07	26,44	32,68	37,92	41,38	42,68
140.....	5,56	12,12	20,28	27,83	34,67	39,01	41,00	41,94
160.....	5,36	13,00	21,97	29,76	36,77	39,41	40,45	41,00
180.....	5,75	14,28	24,41	32,71	38,00	39,28	39,67	39,90
200.....	6,42	16,37	28,11	35,88	37,97	38,39	38,54	38,71
220.....	7,88	20,80	33,38	36,15	36,85	37,08	37,23	37,34
240.....	11,25	28,17	33,81	34,94	35,39	35,62	35,77	35,86
260.....	13,47	29,25	32,37	33,32	33,77	34,08	34,25	34,32
290.....	13,48	27,28	29,78	30,74	31,17	31,50	31,75	31,84

Pour les champs faibles et moyens les courbes passent par un maximum, puis l'aimantation diminue quand la température s'abaisse, sans présenter toutefois une chute aussi rapide que dans le cas de Mn Bi. Il faut atteindre des champs de 18 000 Oe pour obtenir une variation continuellement croissante de l'aimantation.

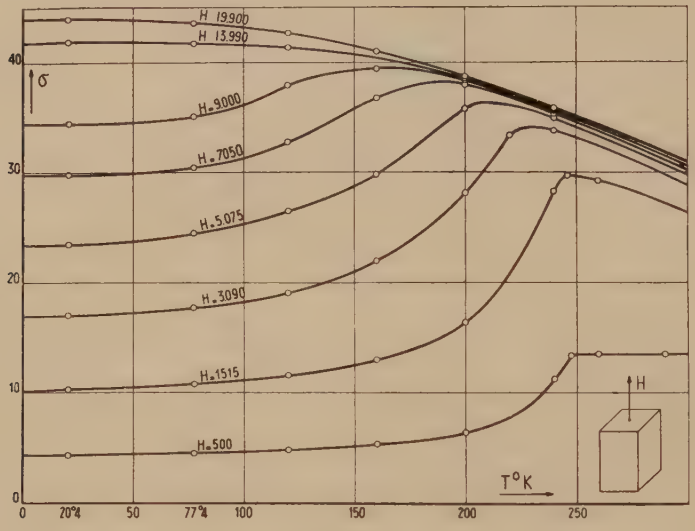

Fig. 27.

On peut remarquer de plus que les maxima d'aimantation ont lieu à des températures d'autant plus basses que le champ est plus élevé.

33. — **Étude magnétique suivant un axe binaire.** — Pour effectuer ces mesures, j'ai orienté le cristal, le champ extérieur étant parallèle au plan (0 0 1), de façon à obtenir, dans un champ faible, le minimum d'aimantation à la température ordinaire. Les courbes sont reproduites (*fig.* 28) et les résultats consignés au Tableau XII, l'indication de la flèche (*fig.* 28) est arbitraire, cette représentation signifie simplement que l'axe considéré est parallèle au plan de clivage ; il en est de même des autres figures marquées du même dessin. En fait, comme on le voit sur la figure 33, l'axe de difficile aimantation étudié peut aussi bien être représenté par l'axe binaire [1 1 0] que par son perpendiculaire $[1\bar{1}0]$, ces deux axes étant magnétiquement équivalents à 288° K. Il n'en est plus de même aux basses températures, car par suite d'un changement de symétrie magnétique dans le plan (0 0 1), qui a lieu vers 240° K, l'axe [1 1 0] devient l'axe de facile aimantation du cristal, tandis que l'axe $[1\bar{1}0]$ reste un axe d'aimantation minimum du plan (0 0 1).

Tableau XII.

T° K..	$\sigma_{H_e=500^\circ}$	$\sigma_{H_e=1515^\circ}$	$\sigma_{H_e=3090^\circ}$	$\sigma_{H_e=4080^\circ}$	$\sigma_{H_e=5075^\circ}$	$\sigma_{H_e=7050^\circ}$	$\sigma_{H_e=9000^\circ}$	$\sigma_{H_e=12970^\circ}$	$\sigma_{H_e=19900^\circ}$
0 (extrapolé).....	15,54	38,78	43,15	43,63	43,89	44,30	44,49	44,77	44,95
20,4.....	16,02	38,70	43,12	43,61	43,90	44,29	44,47	44,75	44,92
77,4.....	17,10	38,47	42,17	42,70	43,10	43,56	43,79	44,08	44,28
100.....	17,28	38,29	41,51	42,02	42,50	43,00	43,22	43,54	43,74
120.....	17,51	38,06	40,86	41,35	41,80	42,30	42,52	42,82	43,03
140.....	17,73	37,65	39,95	40,52	41,00	41,45	41,71	42,00	42,20
160.....	17,95	37,09	39,01	39,58	40,06	40,51	40,78	41,02	41,21
180.....	18,17	36,34	37,97	38,56	38,99	39,45	39,71	39,93	40,11
200.....	18,26	35,37	36,77	37,38	37,83	38,29	38,54	38,74	38,93
220.....	18,24	34,13	35,34	36,02	36,48	36,93	37,18	37,58	37,60
240.....	17,25	30,92	33,45	34,44	34,96	35,43	35,67	35,90	36,14
260.....	9,43	20,85	30,39	32,50	33,38	33,84	34,07	34,29	34,55
290.....	6,14	12,92	22,60	28,04	30,76	31,24	31,51	31,75	31,97

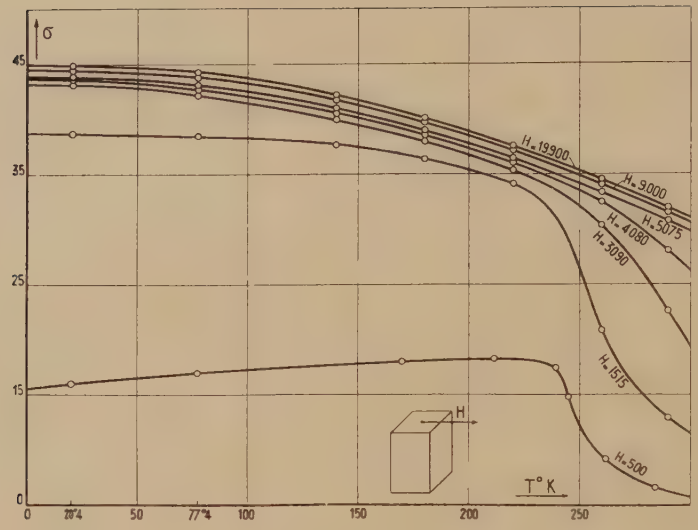
σ
45
35
25
15
0
0
20°4
50
77°4
100
150
200
250
T°K
H=19900
H=9000
H=5075
H=4080
H=3090
H=1515
H=500
H

Fig. 28.

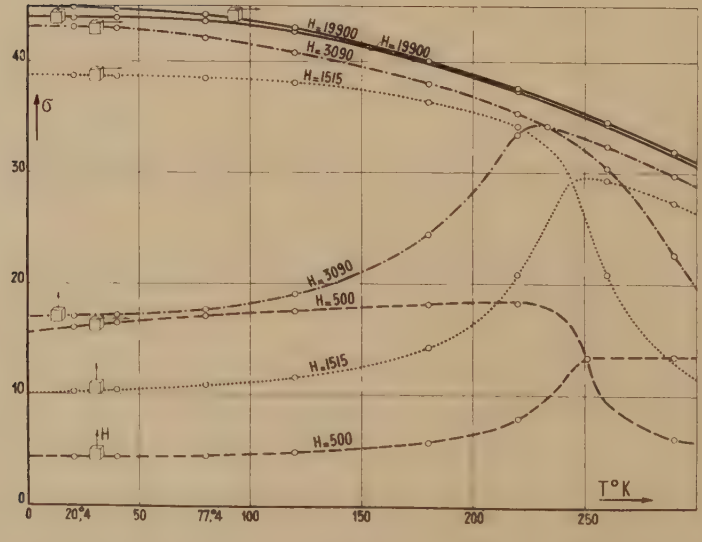
σ
40
30
20
10
0
0
20°4
50
77°4
100
150
200
250
T°K
H=19900
H=19900
H=3090
H=1515
H=3090
H=500
H=1515
H=500
H

Fig. 29.

J'ai pu préciser, comme je le montrerai dans la suite, que l'axe binaire étudié et représenté arbitrairement, était l'axe [110] de la figure 33.

L'aspect de ces courbes est nettement différent de celui des courbes de la figure 27; on n'y remarque plus la baisse rapide de l'aimantation quand la température diminue, mais au contraire, jusqu'à T = 240° K environ, l'aimantation croît exceptionnellement vite. Le rapprochement des figures 10, 11, 28, 29, montre bien la grande analogie qui existe entre les propriétés magnétocristallines des composés Mn^2Sb et Mn Bi. Nous avons interprété les anomalies relevées sur les courbes de Mn Bi par l'interversion des axes; Mn^2Sb apporte une preuve nouvelle en faveur de cette hypothèse.

La figure 29 permet une comparaison facile entre les courbes d'aimantation suivant les deux axes. On voit que, jusqu'à une température voisine de 240° K, mais variant avec le champ et d'autant plus basse que le champ est plus élevé, c'est l'axe quaternaire qui est l'axe de grande aimantation.

Au-dessous de cette température, c'est un axe binaire qui devient axe de facile aimantation. On peut faire à ce sujet une expérience suggestive : un monocristal, placé dans un champ et libre de se mouvoir, se dispose, à la température ordinaire, de telle façon que l'axe quaternaire soit parallèle au champ. Refroidi au moyen d'air liquide par exemple, le monocristal tourne brusquement de $\frac{\pi}{2}$ au moment du passage à la température d'interversion des axes.

Pour un champ donné, la permutation des axes s'effectue toujours à la même température, sans hystérèse et quelle que soit la vitesse de refroidissement.

34. **Énergie magnétocristalline.** — Les figures 30 et 31 donnent, à différentes températures allant de 20° K à 290° K, les variations de σ en fonction du champ intérieur, suivant l'axe quaternaire et suivant l'axe binaire étudié.

Pour obtenir le champ intérieur, le champ démagnétisant de forme a été déterminé graphiquement de la même manière que dans le cas de Mn Bi.

Prenons le plan de référence xOy parallèle au plan de clivage, les axes Ox et Oy étant dirigés suivant les arêtes du cristal, Oz est alors parallèle à l'axe quaternaire.

Soient α, β, γ les cosinus directeurs du vecteur aimantation. L'énergie libre F_K peut s'écrire, en tenant compte de la symétrie et du fait que l'énergie libre liée à l'axe quaternaire est minimum,

$$(2) \qquad F_K = K_0 + K_1(1-\gamma^2) + K_2(1-\gamma^2)^2 + K_3\alpha^2\beta^2 \ldots$$

en se limitant aux premiers termes du développement.

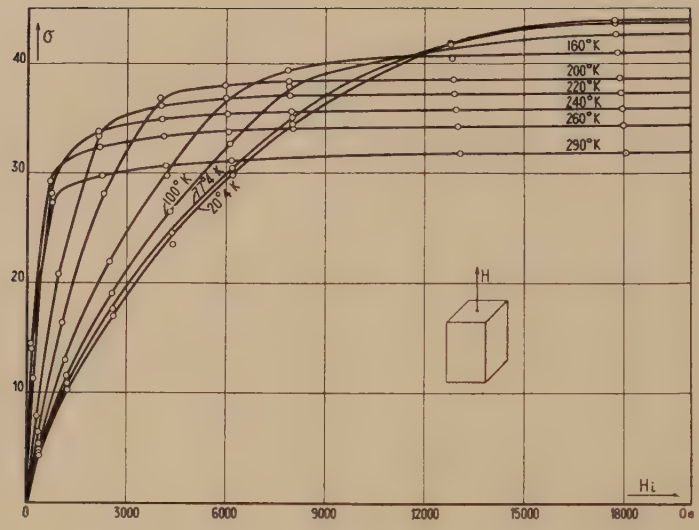
σ
40
30
20
10
0
3000
6000
9000
12000
15000
18000
Oe
Hi
H
160°K
200°K
220°K
240°K
260°K
290°K
100°K
77°K
20°K

Fig. 30.

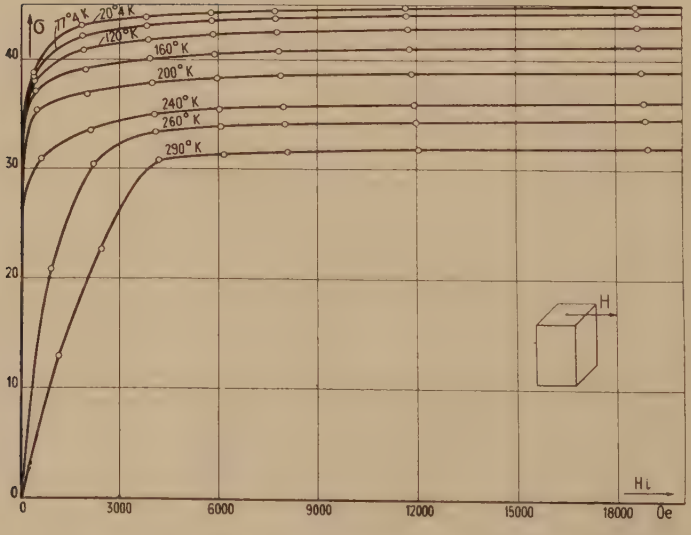
σ
40
30
20
10
0
3000
6000
9000
12000
15000
18000
Oe
Hi
H
77°K
20°K
120°K
160°K
200°K
240°K
260°K
290°K

Fig. 31.

Calculons cette énergie pour les axes cristallins [001], [100] et [110] de cosinus directeurs respectifs :

$$(0, 0, 1); \quad (1, 0, 0); \quad \left(\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}, 0\right).$$

Il vient, d'après (2), en représentant par W le travail d'aimantation :

$$W_{[001]} = K_0$$
$$W_{[100]} = K_0 + K_1 + K_2$$
$$W_{[110]} = K_0 + K_1 + K_2 + \frac{K_3}{4}$$

d'où :

$$W_{[110]} - W_{[001]} = K_1 + K_2 + \frac{K_3}{4}$$
$$W_{[110]} - W_{[100]} = \frac{K_3}{4}$$

Ici encore je n'évalue que des différences d'énergie. Pour les mêmes raisons que dans le cas de Mn Bi, K_0 est difficile à déterminer avec précision. Cette énergie est d'ailleurs très faible.

J'ai relevé les valeurs de l'aimantation suivant diverses directions du plan (001), les variations de σ ne dépassent pas 3 % en valeur relative. Les différences d'énergie étant connues avec une approximation qui est aussi de cet ordre de grandeur, on peut considérer, pour la détermination de l'énergie magnétocristalline, le plan (001) comme magnétiquement isotrope; de ce fait je n'ai effectué l'étude de l'aimantation, en fonction du champ et de la température, que suivant un axe binaire. Je pose :

$$K = W_{[110]} - W_{[001]}.$$

Il serait plus rigoureux d'écrire :

$$K = W_{[1\bar{1}0]} - W_{[001]}$$

pour tenir compte de la convention adoptée figure 33. Mais, d'après les considérations ci-dessus, les effets, dans l'évaluation de K, de la permutation des axes magnétiques du plan (001) peuvent être négligés.

Les valeurs de K sont portées au Tableau XIII et traduites figure 32.

TABLEAU XIII.

T°K.	K.10^{-4} erg/cm^3.	T°K.	K.10^{-4} erg/cm^3.
20.....	—146	200.....	—44,4
77.....	—134	240.....	+ 3,0
120.....	—110	260.....	+16,7
160.....	— 74	290.....	+26,2

K s'annule à 237° K, pour cette température le cristal est isotrope en moyenne. Au-dessus de 237° K, K est positif, l'axe quaternaire est de facile aimantation; au-dessous de 237° K, K est négatif, c'est alors un axe binaire qui devient favorisé.

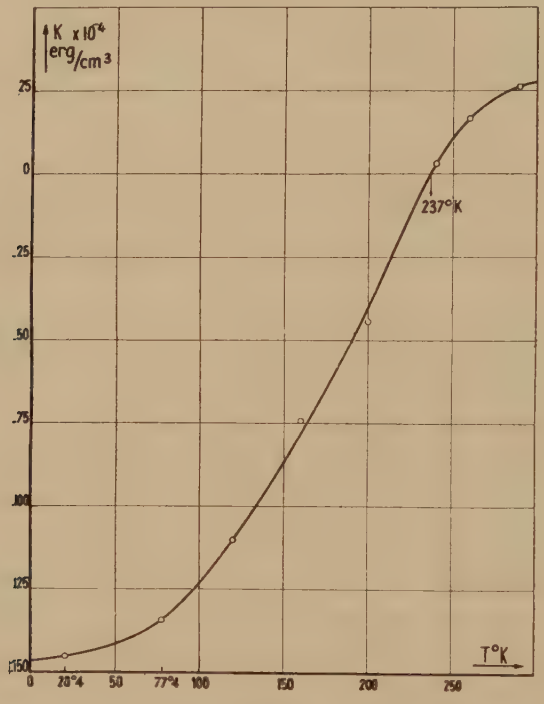

Fig. 32.

L'observation de la figure 29 nous avait conduit aux mêmes conclusions, mais elle avait permis de préciser que le cristal n'est isotrope, à une température donnée, que pour un champ donné, alors qu'à 237° K le cristal est isotrope par compensation.

Aucune anomalie ne se remarque sur la courbe et K tend nettement vers une limite supérieure.

Le rapprochement des figures 16 et 32 met en relief la grande analogie d'allure entre les courbes $K = f(T)$ de Mn Bi et de Mn^2 Sb.

Afin d'apporter des renseignements supplémentaires à la connaissance de l'énergie magnétocristalline, et de vérifier si le champ nécessaire à la saturation, déduit de la notion d'énergie libre, est en accord avec l'expérience, j'ai déterminé, à la température de 290° K, les valeurs de K_1, K_2, K_3, en effectuant des mesures suivant les deux axes binaires et suivant une

direction faisant un angle de 45° avec l'axe quaternaire. Je trouve :

$$K_1 = 18{,}1 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3,$$
$$K_2 = 7{,}9 \cdot 10^4 \quad » \quad ,$$
$$K_3 = 3{,}1 \cdot 10^4 \quad » \quad .$$

En négligeant K_3 qui n'intervient dans l'énergie que sous la forme $\frac{K_3}{i}$, je puis écrire, les réseaux sénaire et quadratique étant très voisins :

$$H_s \# \frac{2K_1 + 4K_2}{\mathcal{J}_s} \# 2500 \text{ Oe.}$$

qui est une valeur approchée par défaut.

En tenant compte des approximations faites, nous pouvons dire que l'intensité H_s ainsi déterminée est en bon accord avec la valeur du champ intérieur nécessaire à la saturation déduite de la figure 35.

Si, pour l'évaluation de K, donné à 3 % près, il est indifférent d'effectuer des mesures suivant n'importe quel axe binaire, il est important de bien préciser les propriétés magnétiques du plan (001). D'après la figure 35, relative à un axe binaire, nous voyons que la valeur du coefficient a de la loi d'approche est anormalement élevée pour un axe qui serait de facile aimantation; manifestement des rotations ont encore lieu. Cette particularité m'a incité à effectuer une étude plus approfondie du plan (001).

Je donne (*fig.* 33) les résultats de cette étude aux températures de T = 288° K et T = 77°,4 K.

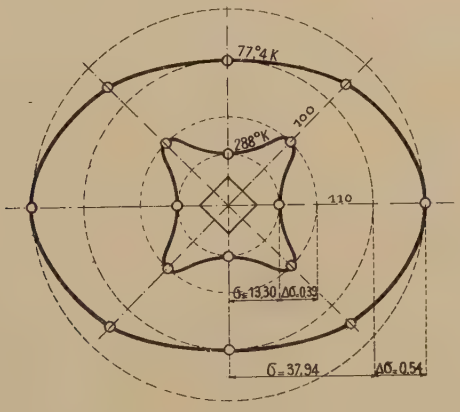

Fig. 33.

On constate :

a. que si la symétrie magnétique est quadratique à T = 288° K, elle n'est plus qu'orthorombique à 77° K.

b. qu'il y a une distribution différente des axes de facile et difficile aimantation dans le plan (001).

J'ai constaté que cette interversion complète des axes, aussi bien secondaires que quaternaires, s'effectue à une même température. La conclusion que nous avions tirée précédemment et qui ne concernait que deux axes est donc générale : le cristal est isotrope dans tous les azimuts à une température donnée et pour un champ donné.

On peut se demander si le changement de symétrie magnétique est lié à un cas de polymorphisme; une étude aux rayons X permettra de répondre à cette question.

35. **Lois d'approche.** — *a. En fonction de la température.* — Les courbes représentées (*fig.* 34) ont été obtenues pour des champs intérieurs

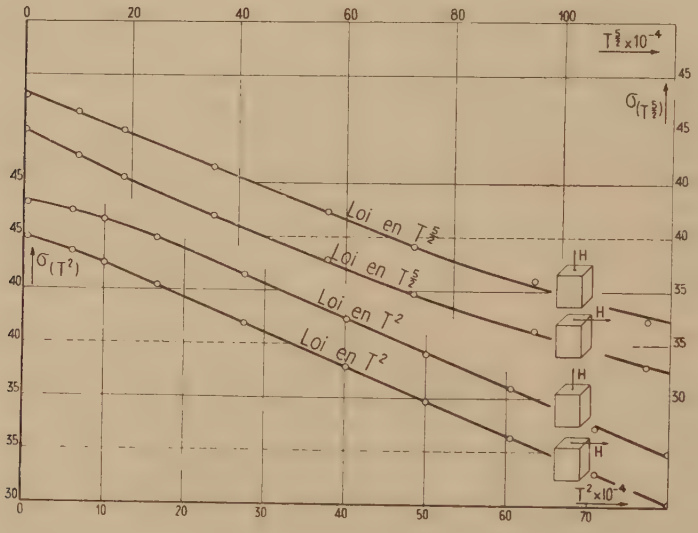

Fig. 34.

respectivement égaux à 18 600 Oe pour l'axe quaternaire et 18 800 Oe pour l'axe binaire. La loi en T^2 n'est valable que jusqu'à $T = 130°$ K environ; pour des températures inférieures la courbe présente une concavité dirigée vers le bas. Une loi en $T^{\frac{5}{2}}$ est à rejeter *a fortiori*. J'ai représenté la loi en $T^{\frac{5}{2}}$ pour encadrer les résultats : dans ce cas, la concavité est dirigée vers le haut.

La physionomie de ces courbes ne changerait-elle pas pour un champ infini? Je donne, dans le Tableau XIV, les valeurs de σ extrapolées pour

un champ infini à différentes températures. Je n'ai pas représenté la courbe correspondante, mais son allure est identique à celle obtenue pour un champ intérieur de 18 600 Oe. Dans le cas de l'axe quaternaire, les extrapolations de σ pour un champ infini sont moins sûres aux très basses températures, mais elles permettent de constater que les deux courbes extrapolées sont pratiquement confondues.

TABLEAU XIV.

			Axe binaire.		Axe quaternaire.	
T°K.	$T^2.10^{-3}$.	$T^{\frac{5}{2}}.10^{-4}$.	$\sigma_{H_i=18800}$.	$\sigma_{H_i=\infty}$.	$\sigma_{H_i=18600}$.	$\sigma_{H_i=\infty}$.
20,4....	0,4	0,18	44,92	45,16	44,01	45,14
77,4....	6,0	5,27	44,27	44,56	43,65	44,56
100,3....	10,1	10,1	43,70	44,07	43,24	44,08
128,4....	16,5	18,7	42,70	43,03	42,40	43,00
140,0....	19,6	23,2	42,26	42,53	41,92	42,50
165,9....	27,5	35,4	40,94	41,20	40,71	41,22
200,2....	40,1	56,7	38,93	39,28	38,70	39,24
233,6....	50,0	72,7	37,34	37,73	37,16	37,70
246,2....	60,6	95,1	35,67	36,02	35,60	36,01
266,3....	70,9	115,7	34,02	34,23	34,00	34,26
283,1....	80,0	134,8	32,59	32,85	32,58	32,84

On trouve, pour l'aimantation à saturation :

$$\sigma_{\infty,0} = 45,23.$$

b. En fonction du champ. — Les mesures d'aimantation effectuées suivant les deux axes permettent de mettre en évidence des lois en $\frac{I}{H}$ et en $\frac{I}{H^2}$.

Pour les axes binaire et quaternaire à 20° K et à 77° K, j'ai donné, pour mieux les comparer, une représentation d'après les lois en $\frac{I}{H}$ et en $\frac{I}{H^2}$ (*fig.* 35). Suivant l'axe binaire, aux très basses températures, la loi en $\frac{I}{H}$ est préférable, mais son domaine de validité ne commence qu'à partir d'un champ de 5000 Oe environ. Suivant l'axe quaternaire, la loi en $\frac{I}{H}$ conduit à une courbure très nette, celle en $\frac{I}{H^2}$ peut être retenue. A la température ordinaire, la représentation en $\frac{I}{H}$ donne une image fidèle des phénomènes à partir des valeurs de l'aimantation communes aux deux axes.

J'ai également reproduit, sur cette même figure 35, la loi d'approche de l'aimantation vers la saturation suivant l'axe [110] de facile

aimantation à basse température ; la saturation est pratiquement atteinte, et cela dès les champs faibles.

A T = 20° K, les lois d'approche suivant les trois axes donnent bien la même extrapolation pour un champ infini.

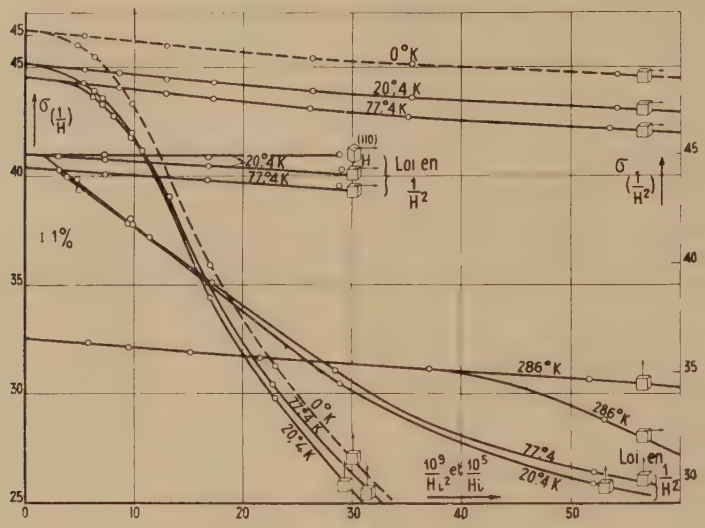

Fig. 35.

Je trouve, pour l'aimantation à saturation :

$$\sigma_{s,0} = 15,21.$$

J'admets une erreur de ± 0,2 %, compte tenu de toutes les causes d'erreur possibles, d'où :

$$\sigma_{s,0} = 15,2 \pm 0,1.$$

Si nous rapportons cette aimantation à l'atome de manganèse, en supposant tous les atomes de manganèse ferromagnétiques, nous avons :

$$n = 1,65 \pm 0,01\ \mu_B.$$
$$n = 0,936 \pm 0,002\ \mu_B.$$

COMPOSÉ DÉFINI MnSb.

L'étude magnétique a confirmé que MnSb de titre = 50 % était un composé défini.

Il cristallise dans le système hexagonal [31] du type NiAs; avec les paramètres :

$$a = 4,12\ A, \qquad c = 5,78\ A$$

les atomes de manganèse et d'antimoine ont les mêmes coordonnées relatives que dans le cristal de Mn Bi.

Préparation. — La préparation a été faite par la méthode générale.

36. **Lois d'approche.** — *a. En fonction de la température.* — Les résultats sont consignés au Tableau XV. La loi d'approche (*fig.* 36) a la forme générale trouvée pour tous les autres corps : partie rectiligne en T^2 jusqu'à T = 180° K environ, puis concavité tournée vers l'axe des températures.

TABLEAU XV.

T°K.	$T^2.10^{-3}$.	$\sigma_{H_i=18280.}$	$\sigma_{H=\infty.}$	T°K.	$T^2.10^{-3}$.	$\sigma_{H_i=18280.}$	$\sigma_{H=\infty.}$
20,4...	0,4	111,69	111,73	223,4...	49,9	106,37	106,45
77,4...	6,0	111,30	111,33	245,5...	60,3	104,99	105,06
109,9...	12,1	110,72	110,76	260,8...	68,0	103,95	104,00
122,7...	15,0	110,40	110,45	274,1...	75,1	102,94	
148,7...	22,1	109,71	109,74	289,2...	83,6	102,29	–
174,0...	30,3	108,82	108,86				

La courbe correspondant à un champ infini est pratiquement confondue avec la courbe ci-dessous. Les conclusions retenues pour un champ de 18 280 Oe sont donc valables pour un champ infini.

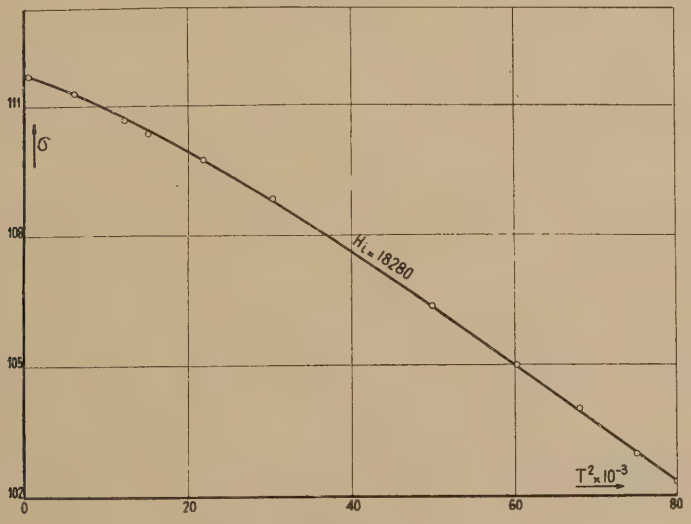

Fig. 36.

Par extrapolation, au zéro absolu et pour un champ infini, on trouve :

$$\sigma_{\infty,0} = 111,76.$$

b. En fonction du champ. — J'ai représenté (*fig.* 37) les lois d'approche en $\frac{1}{H}$ et en $\frac{1}{H^2}$; les résultats sont donnés au Tableau XVI. La loi en $\frac{1}{H}$ est nettement en défaut, tout au moins pour les champs moyens; il faut

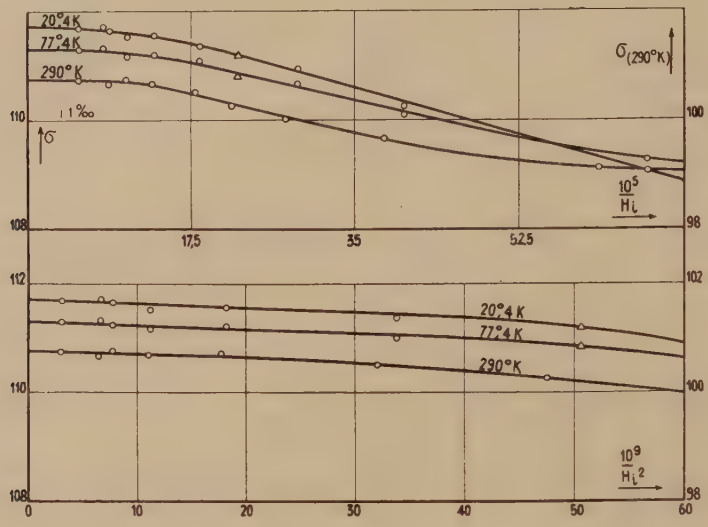

Fig. 37.

lui préférer la loi en $\frac{1}{H^2}$. La valeur du coefficient b de cette dernière loi est indépendante de la température et égale à 7.10^4.

Tableau XVI.

H_i.	$\frac{10^5}{H_i}$.	$\frac{10^9}{H_i^2}$.	$\sigma_{290°K.}$	H_i.	$\frac{10^5}{H_i}$.	$\frac{10^9}{H_i^2}$.	$\sigma_{77°,4K.}$	$\sigma_{20°,4K.}$
18 420...	5,4	2,9	100,74	18 280...	5,5	3,0	111,30	111,69
16 590...	6,0	3,6	100,74	16 450...	6,1	3,7	111,28	111,67
12 515...	8,0	6,4	100,70	12 370...	8,1	6,6	111,30	111,66
11 495...	8,7	7,6	100,73	11 350...	8,8	7,7	111,24	111,64
9 555...	10,5	11,0	100,70	9 410...	10,6	11,2	111,18	111,53
7 530...	13,3	17,7	100,67	7 385...	13,5	18,2	111,21	111,56
5 585...	17,9	32,0	100,50	5 440...	18,4	33,8	111,10	111,36
4 585...	21,8	47,5	100,26	4 440...	22,5	50,5	110,80	111,20
3 615...	27,7	76,7	100,03	3 465...	28,9	83,5	110,66	110,94
2 620...	38,2	145,9	99,66	2 480...	40,3	162,4	110,14	110,24
1 640...	61,0	372,1	99,13	1 510...	66,2	438,2	109,27	109,06

L'observation des courbes en $\frac{I}{H}$ montre que, pour des champs supérieurs à 9000 Oe, la saturation est atteinte. Si la loi en $\frac{I}{H^2}$ est sûre pour des intensités de champs inférieures à 9000 Oe, au-dessus de cette valeur on ne peut choisir avec certitude entre les lois en $\frac{I}{H^2}$ et en $\frac{I}{H}$.

Par extrapolation, pour un champ infini et au zéro absolu :

$$\sigma_{\infty,0} = 111,73.$$

D'où on déduit, pour l'atome de manganèse contenu dans la molécule de Mn Sb, en tenant compte d'une erreur possible de $\pm$ 0,2 % :

$$n = 17,53 \pm 0,03\ \mu_W,$$
$$n = 3,53 \pm 0,007\ \mu_B.$$

37. **Énergie magnétocristalline.** — En utilisant la méthode de préparation d'un monocristal de Mn^2 Sb, j'ai obtenu Mn Sb en gros cristaux. Leur étude aux rayons X n'a pas encore été faite, mais il est probable, par analogie avec Mn^2 Sb et Mn Bi, que l'axe sénaire est celui de facile aimantation. Quoique l'état complètement orienté de la poudre n'ait pas été confirmé par un diagramme X, le fait que les différences d'énergies mesurées entre plusieurs échantillons n'aient pas dépassé 5 % permet d'accorder une certaine confiance aux résultats que je vais citer.

En désignant par W_1 et W_2 les énergies relatives à un axe de facile aimantation et à une direction perpendiculaire à cet axe, je trouve

$$W_1 - W_2 = 1,00 . 10^6 \text{ erg/cm}^3 \quad \text{à T} = 290° \text{ K},$$
$$W_1 - W_2 = 1,03 . 10^6 \quad » \quad \text{à T} = 77°,4 \text{ K},$$
$$W_1 - W_2 = 1,03 . 10^6 \quad » \quad \text{à T} = 20°,4 \text{ K}.$$

Les propriétés magnétocristallines de Mn Sb, dans l'intervalle de température où je les ai étudiées, se différencient nettement de celles de Mn Bi, bien que ces deux composés cristallisent dans le même système hexagonal.

Dans le cas de Mn Sb, je n'ai pas constaté de changement d'axe d'aimantation et les différences d'énergies entre deux axes restent pratiquement constantes. La valeur de K n'est pas fonction de la température et il est improbable qu'un changement d'allure se manifeste dans la courbe $W_1 - W_2 = f(T)$ depuis la température ordinaire jusqu'au point de Curie.

DIAGRAMME.

38. **Étude du diagramme des alliages manganèse-antimoine.** — Les recherches qui vont être exposées ci-après montrent bien l'importance que l'on doit accorder aux mesures magnétiques pour l'identification

des phases dans les alliages. Ainsi, j'ai pu établir, d'une façon précise, le diagramme des manganèse-antimoine en utilisant seulement les résultats obtenus par l'étude des points de Curie et des moments à saturation: ces résultats sont consignés au Tableau XVII et traduits figure 38.

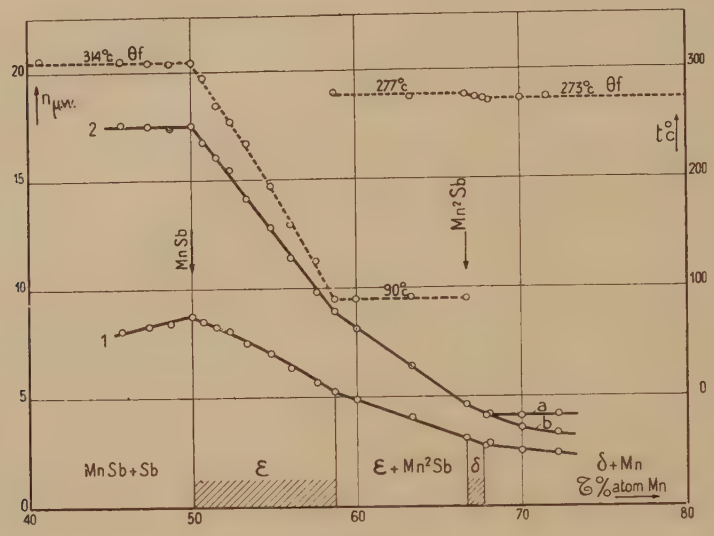

Fig. 38.

Sur cette figure, la courbe 1 donne le moment à saturation d'un atome de l'alliage en fonction de la concentration en manganèse, en admettant que tous les atomes sont porteurs de moment; la courbe 2 est la variation du moment rapporté à un atome de manganèse considéré par conséquent comme seul ferromagnétique.

TABLEAU XVII.

τ % atomique en Mn.	Moment atomique moyen en μw.	Moment rapporté à l'atome de manganèse en μw.	Points de Curie (t° C.).	τ % atomique en Mn.	Moment atomique moyen en μw.	Moment rapporté à l'atome de manganèse en μw.	Points de Curie (t° C.).
45,66...	7,91	17,52	314	56,00...	6,38	11,39	158
47,33...	8,30	17,54	315	57,60...	5,66	9,83	125
48,66...	8,44	17,50	314	58,66...	5,25	8,95	90-276
MnSb..	8,76	17,53	314	Mn^3Sb^2.	4,89	8,15	91-277
50,66...	8,48	16,74	294	63,33...	4,06	6,41	90-277
51,46...	8,26	16,05	269	Mn^2Sb..	3,10	4,65	277
52,33...	8,08	15,45	253	68,07...	2,86	4,20	273
53,33...	7,53	14,13	233	70,00...	2,50	3,57	274
54,80...	7,01	12,79	194	72,20...	2,41	3,34	273

1° Pour des titres atomiques en manganèse compris entre $\tau = 0$ et $\tau = 50$ %, la température du point de Curie reste constante et égale à 314° ± 1°, d'où, dans ces limites de concentration, l'existence probable d'un mélange du composé Mn Sb et d'antimoine. Cette probabilité devient une certitude grâce à l'étude des moments à saturation : l'observation de la courbe 2 montre que le moment de l'atome de manganèse est constant, donc que le ferromagnétisme doit être attribué à Mn Sb.

On arrive évidemment à la même conclusion en utilisant la variation du moment atomique moyen en fonction du titre, représentée courbe 1 par une droite et conduisant par extrapolation à un moment nul pour l'antimoine.

Le point de Curie de Mn Sb se différencie nettement de ceux de Mn Bi et de Mn As : il est réversible; de plus, une étude thermique, analogue à celle entreprise sur Mn Bi et Mn As, n'a pas donné les anomalies caractéristiques relevées sur les courbes de ces deux derniers corps. La courbe enregistrée de Mn Sb est semblable à celles que j'ai obtenues avec le fer et le nickel. Mn Sb se comporte comme un ferromagnétique normal et la disparition de l'aimantation spontanée ne peut pas être attribuée à un point de transformation; il n'y a pas de discontinuité dans la variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température. Nous avons bien, à 314° C, un véritable point de Curie.

2° De $\tau = 50$ % à $\tau = 58$ %, le point de Curie baisse de 314° C à 90° C, la variation est pratiquement linéaire, d'où l'existence, dans ces limites de concentration, d'une solution solide de manganèse dans Mn Sb. Une preuve supplémentaire est fournie par la courbe du moment à saturation en fonction du titre, qui, dans son début, est représentée par une droite.

3° De $\tau = 58$ % à $\tau = 66{,}6$ % (correspondant au composé $Mn^2 Sb$) les alliages possèdent deux points de Curie : celui de la limite de solution solide, situé à 90° C, et celui du composé défini $Mn^2 Sb$ situé à 277° C, d'où un mélange.

L'alliage de composition $Mn^3 Sb^2$ ($\tau = 60$ %), donné comme composé défini, possède deux points de Curie; des recuits prolongés n'ont pas modifié leur importance relative. $Mn^3 Sb^2$ n'est donc pas une combinaison, mais un simple mélange.

4° De $\tau = 66{,}6$ % à $\tau = 68$ % le point de Curie baisse de 277° C à 273° C; nous retiendrons, entre ces limites, une solution solide de Mn dans $Mn^2 Sb$.

5° Enfin, entre $\tau = 68$ % et le Mn pur, je n'ai mis en évidence qu'un seul point de Curie à 273° C. Un mélange est donc probable. L'étude des moments à saturation confirme cette hypothèse. On voit sur la figure 38 que la courbe 2 a été subdivisée en deux branches (*a*) et (*b*). La branche (*a*)

reproduit la variation, en fonction du titre, du moment de l'atome de manganèse de la limite de solution solide à 68 % considéré comme seul ferromagnétique, alors que la branche (*b*) se rapporte à un atome moyen de manganèse obtenu en supposant tous les atomes de manganèse ferromagnétiques. La constance du moment (courbe *a*) montre bien que l'alliage limite de solution solide est seul ferromagnétique, d'où l'existence d'un mélange entre $\tau = 68$ % et $\tau = 100$ %.

CHAPITRE IV.

ALLIAGES MANGANÈSE-ÉTAIN.

39. **Travaux antérieurs.** — Le diagramme des manganèse-étain a été étudié en particulier par Arrivaut [32], Williams [33], Honda [34], Puschin [35], Hanson [36]. Ces travaux semblaient bien prouver l'existence des combinaisons Mn^4 Sn et Mn^2 Sn et donnaient comme probable Mn Sn. Les combinaisons Mn^4 Sn, Mn^2 Sn avaient été indiquées comme ferromagnétiques avec, pour le Mn^4 Sn, un point de Curie à 117° C environ.

J'ai repris l'étude de ces alliages et les conclusions que j'en tire, tant au sujet de leurs propriétés ferromagnétiques qu'en ce qui concerne le diagramme, présentent des différences notables avec celles des auteurs précités.

40. **Préparation.** — Les alliages manganèse-étain, dont je donne le pourcentage atomique en étain, ont été obtenus par le procédé du creuset de fer sous pression d'argon, à partir de manganèse distillé et d'étain Rhône-Poulenc à 99,98 %.

La composition déduite de la synthèse est connue avec une précision supérieure au millième.

Le recuit, effectué toujours aux environs de 500°, s'est montré d'une très grande importance, et il était nécessaire de bien connaître ses effets pour pouvoir donner avec précision l'aimantation. J'ai constaté que, depuis l'étain pur, jusqu'à un alliage de titre $\tau = 45$ %, le recuit diminue l'aimantation, alors que, de $\tau = 45$ % à $\tau = 22$ %, il l'augmente.

Je donne, à titre d'indication, l'influence du temps de recuit sur σ pour un alliage de composition Mn^2 Sn. Au bout de trois jours de recuit l'aimantation passe de 58 à 63,6, huit jours sont ensuite nécessaires pour qu'elle atteigne sa valeur maximum de 63,67.

Tous les manganèse-étain, de titres compris entre 22 % et 45 %, ont été recuits pendant huit jours dans le creuset même de fusion; les alliages étaient ainsi protégés contre l'oxydation.

L'influence du recuit est bien mise en évidence par les diagrammes X. L'alliage Mn^{16} Sn^9, par exemple, présente, à l'état recuit, une contraction des paramètres du réseau de 1 % par rapport à l'état non recuit. Cette contraction augmente l'aimantation d'environ 8 %.

Pour obtenir des alliages bien homogènes, il est nécessaire de les porter à 1300° C, température supérieure à la température de fusion du manganèse, et de les y maintenir pendant 24 heures.

Cette homogénéité n'est d'ailleurs pas uniforme pour tous les alliages. Jusqu'à la combinaison Mn Sn, une bonne homogénéité a été obtenue; en particulier, trois culots de ce composé, provenant de fusions différentes, ont donné le même coefficient d'aimantation spécifique à moins de 0,5 % près. Mais, pour les alliages riches en étain, les variations de l'aimantation à l'intérieur d'un même culot peuvent atteindre 2 à 3 %; cela n'entraîne pas de conséquences importantes pour la discussion des propriétés magnétiques, car ces alliages sont formés, comme nous le verrons plus loin, par un mélange de Mn Sn et d'étain.

41. **Appareil à point de Curie.** — Tous les points de Curie de ces alliages sont situés au-dessous de 0° C; pour les déterminer, j'ai mis au point un appareil représenté par le schéma ci-dessous.

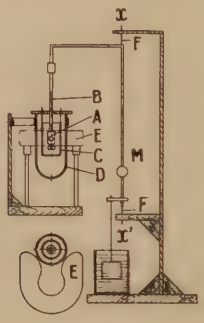

Fig. 39.

Le cube de cuivre A, dans lequel est fixé l'échantillon, est isolé thermiquement par une tige de plexiglass B et plonge dans un bain d'alcool contenu dans un cylindre de cuivre C; C est suspendu dans un vase Dewar D par quatre bandes minces de maillechort : de l'air liquide versé dans le vase Dewar permet de refroidir le système.

L'ensemble est placé dans le champ non uniforme d'un aimant E; cet aimant peut être rapproché ou éloigné de l'échantillon.

Le couple magnétique est équilibré par le couple de torsion du fil de tungstène F.

Un couple thermoélectrique branché aux bornes d'un galvanomètre indique la température de l'échantillon.

Les rotations de l'équipage mobile autour de l'axe xx' sont enregistrées grâce à un pinceau de rayons lumineux projeté sur le miroir M et réfléchi par le miroir du galvanomètre.

Un prisme de Lissajous, placé entre les deux miroirs, transforme en déplacements verticaux, les déplacements horizontaux du spot dus aux variations du couple magnétique. On peut ainsi tracer directement la courbe d'aimantation de l'échantillon en fonction de sa température.

Ce système optique est identique à celui des appareils à points de Curie imaginés par M. R. Forrer.

42. **Lois d'approche.** — *a. En fonction de la température.* — Les points de Curie étant situés au-dessous de 0° C, les variations du coefficient d'aimantation en fonction de la température sont très importantes.

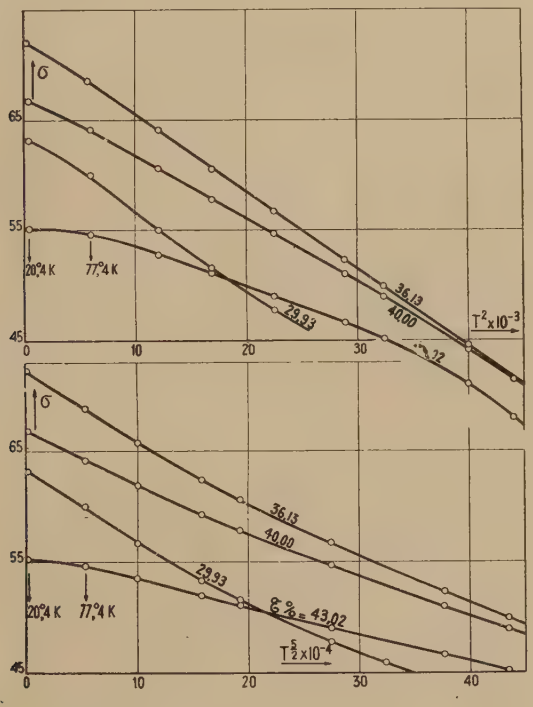

Fig. 40.

Les courbes représentées sur les figures 40 et 41 ont été obtenues pour des champs intérieurs compris entre 17 500 et 17 800 Oe.

Nous retrouvons pour les manganèse-étain la même loi de variation thermique que pour les autres alliages de manganèse.

La loi en T^2 donne une concavité tournée vers l'axe des températures; la loi en $T^{\frac{5}{2}}$ donne, en général, une concavité dirigée en sens contraire.

En extrapolant la loi en T^2, valable jusqu'à 100° K, ce qu'on était tout naturellement amené à faire en l'absence des points à 77°,4 K et à 20°,4 K, on commet une erreur pouvant atteindre 3,5 % pour certains alliages.

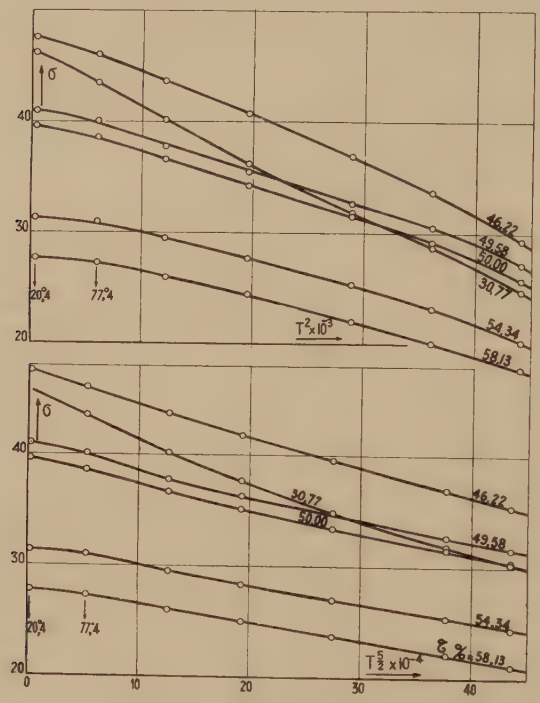

Fig. 41.

Je donne, dans le Tableau XVIII, les valeurs numériques correspondant aux alliages Mn Sn, Mn^{16} Sn^9, Mn^2 Sn.

TABLEAU XVIII.

T° K.	$T^2.10^{-3}$.	$T^{\frac{5}{2}}.10^{-4}$.	Mn Sn. $\sigma_{H_i=17715^\circ}$	$Mn^{16}Sn^9$. $\sigma_{H_i=17790^\circ}$	Mn^2 Sn. $\sigma_{H_i=17750^\circ}$
20,4.....	0,4	0,2	39,63	72,07	63,16
77,4.....	6,0	5,3	38,62	68,83	59,99
100.....	10,0	10,0	37,23	65,69	56,63
120.....	14,4	15,8	35,84	62,38	53,30
140.....	19,6	23,2	34,28	58,66	49,69
160.....	25,6	32,4	32,50	54,60	45,88
180.....	32,4	43,5	30,48	49,91	41,71
200.....	40,0	56,6	27,65	44,57	36,82
220.....	48,4	71,8	23,74	37,59	31,07
240..,....	57,6	89,2	18,90	28,64	23,42

b. Loi d'approche en fonction du champ. — Pour tous ces alliages, depuis la température ordinaire jusqu'à T = 77°,4 K, et, pour quelques-uns,

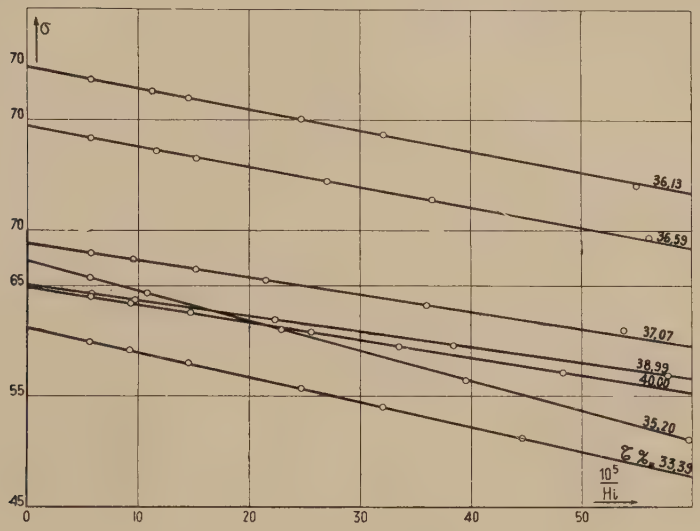

Fig. 42.

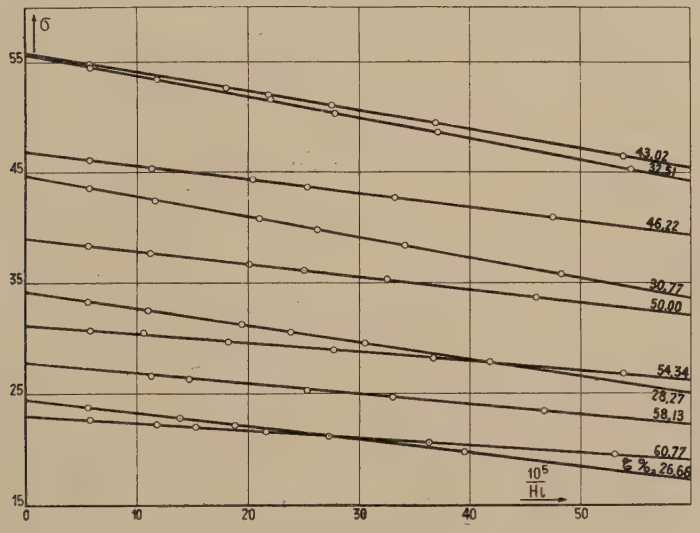

Fig. 43.

jusqu'à 20°,4 K, j ai vérifié que la loi en $\frac{1}{H}$ s'applique sans paramagnétisme superposé. Les figures 42 et 43 mettent bien en évidence cette propriété.

Ces courbes se rapportent à la température de 77°,4 K. A 20°,4 K la loi en $\frac{I}{H}$ est encore valable, mais, dans un domaine moins étendu, à cause de la baisse de l'aimantation dans les champs faibles et moyens (voir *fig.* 45 relative à Mn Sn).

N'ayant pu effectuer des mesures de σ en fonction du champ à 20°,4 K pour tous les alliages manganèse-étain, j'ai obtenu les $\sigma_{\infty,0}$ en menant, par les points extrapolés des figures 42 et 43, des parallèles aux droites définies par les deux valeurs de σ à 77°,4 K et 20°,4 K.

TABLEAU XIX.

Mn Sn.			$Mn^{16}Sn^{9}$.			$Mn^{2}Sn$.		
H_i.	$\frac{10^5}{H_i}$.	$\sigma_{77°,4\,K}$.	H_i.	$\frac{10^5}{H_i}$.	$\sigma_{77°,4\,K}$.	H_i.	$\frac{10^5}{H_i}$.	$\sigma_{77°,4\,K}$.
17 715...	5,6	38,35	17 790...	5,6	68,64	17 750...	5,6	59,91
16 830...	5,9	38,35	16 900...	5,9	68,62	16 860...	5,9	59,88
15 890...	6,3	38,25	15 960...	6,3	68,55	15 920...	6,3	59,80
13 885...	7,2	38,20	13 950...	7,2	68,42	13 910...	7,2	59,56
11 840...	8,4	38,01	11 890...	8,4	68,18	11 860...	8,4	59,32
10 820...	9,2	37,95	10 870...	9,2	68,05	10 850...	9,2	59,17
8 900...	11,2	37,66	8 930...	11,2	67,60	8 920...	11,2	58,66
6 890...	14,5	37,28	6 900...	14,5	67,05	6 900...	14,5	57,99
4 980...	20,1	36,66	5 020...	19,9	66,01	5 010...	20,0	56,79
4 005...	25,0	36,12	4 050...	24,7	65,15	4 050...	24,7	55,69
3 075...	32,5	35,30	3 115...	32,1	63,68	3 135...	32,0	54,02
2 175...	46,0	33,69	2 200...	45,4	61,10	2 240...	44,6	51,20

L'erreur commise est de l'ordre de grandeur des erreurs qu'entraînent les difficultés de recuit et la non homogénéité des alliages; je donne $\sigma_{\infty,0}$ à 1 % près.

Pour les trois alliages Mn Sn, $Mn^{16}Sn^{9}$, $Mn^{2}Sn$, les valeurs des saturations absolues sont les suivantes :

$$\sigma_{\infty,0}(Mn\,Sn) = 39,7 \pm 0,4,$$
$$\sigma_{\infty,0}(Mn^{16}Sn^{9}) = 73,1 \pm 0,7,$$
$$\sigma_{\infty,0}(Mn^{2}Sn) = 64,7 \pm 0,6.$$

Si nous les rapportons à un atome de manganèse, en supposant tous les atomes de manganèse magnétiques, nous obtenons :

Pour Mn Sn ..... $n = 6,1 \pm 0,06\ \mu_W$
» ..... $n = 1,23 \pm 0,01\ \mu_B$
Pour $Mn^{16}Sn^{9}$ ..... $n = 7,9 \pm 0,08\ \mu_W$
» ..... $n = 1,59 \pm 0,01\ \mu_B$
Pour $Mn^{2}Sn$ ..... $n = 6,6 \pm 0,06\ \mu_W$
» ..... $n = 1,32 \pm 0,01\ \mu_B$

Les valeurs du coefficient a sont comprises entre 250 et 400; ces alliages possèdent donc une grande dureté magnétique.

De $\tau = 22$ % à $\tau = 35$ %, la valeur du coefficient a baisse de 400 à 270 environ. Il se maintient ensuite proche de 270 jusqu'à $\tau = 83$ %.

Deux régions sont ainsi délimitées. Nous verrons, dans la discussion du diagramme, à quoi elles correspondent.

43. **Points de Curie.** — Les points de Curie ne peuvent être déterminés avec précision que pour les alliages compris entre $\tau = 87$ % et Mn Sn; pour ce dernier composé, je donne :

$$\theta_f = -11^\circ \text{ C} \pm 1^\circ.$$

Pour les alliages de titres compris entre $\tau = 50$ % et $\tau = 26$ %, l'aimantation spontanée ne disparaît pas brusquement (*fig.* 44); malgré

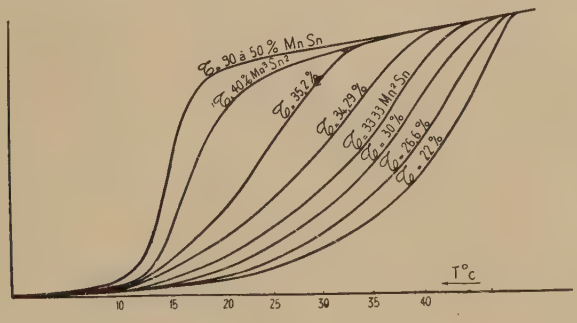

Fig. 44.

des recuits prolongés, je n'ai pu réduire, de façon sensible, l'étalement qui est d'autant plus accentué que les alliages sont plus riches en manganèse. Mais, pour tous ces alliages, le point de Curie est situé à une température inférieure à — 11° C.

L'étude des points de Curie, qui apporte des renseignements importants sur la constitution des diagrammes des manganèse-bismuth, manganèse-antimoine, manganèse-arsenic, ne permet ici de tirer des conclusions intéressantes que pour les alliages riches en étain.

44. **Composé défini Mn Sn.** — Je donne (*fig.* 45) les courbes complètes $\sigma = f(T)$ de la combinaison Mn Sn pour des champs de : 1010 3090, 9000, 12910, 16050, 19900 Oe. Ces courbes sont particulièrement intéressantes autour du point de Curie où un très fort paramagnétisme se manifeste. La même observation peut être faite pour tous les alliages manganèse-étain.

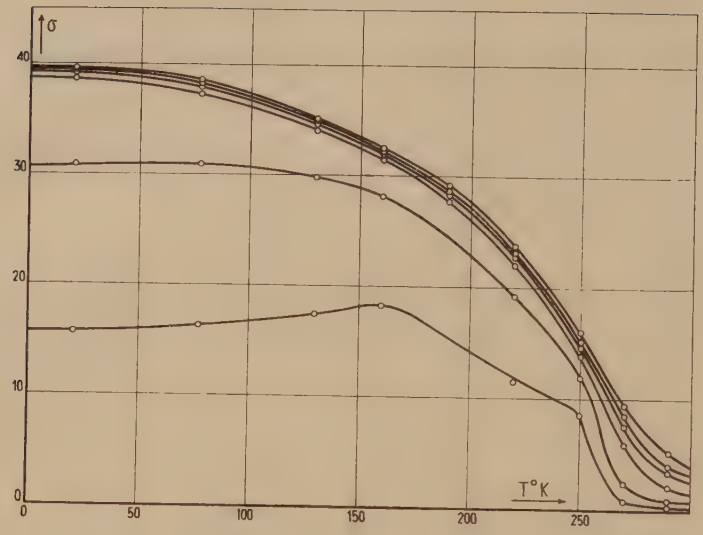
σ
40
30
20
10
0
0
50
100
150
200
250
T°K

Fig. 45.

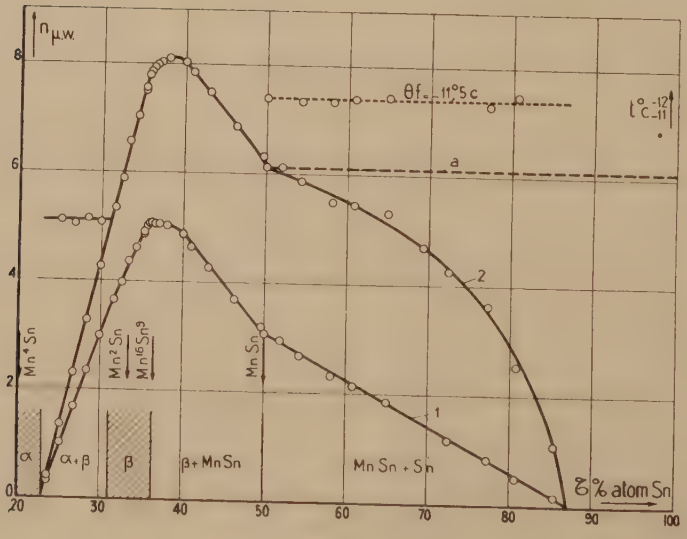
nμw.
8
6
4
2
0
θf = 11°5 c
a
2
1
Mn Sn
Mn² Sn
Mn¹⁶ Sn⁹
α
α+β
β
β+MnSn
Mn Sn + Sn
20
30
40
50
60
70
80
90
100
% atom Sn

Fig. 46.

45. — **Étude du diagramme.** — Pour compléter les méthodes magnétiques d'investigation, j'ai fait appel aux renseignements fournis par la métallographie et les rayons X.

Je dois à MM. Wyart et Laval les diagrammes X de nombreux alliages.

Les résultats numériques sont portés au Tableau XX. Je reproduis (*fig.* 46) la variation du moment en fonction du titre en supposant :

1° que tous les atomes sont ferromagnétiques, courbe 1.

2° que seuls les atomes de manganèse sont ferromagnétiques, courbe 2.

Tableau XX.

τ % atomique en Sn.	$\sigma_{\tau,0}$.	Moment atomique moyen en μ_W	Moment rapporté à l'atome de manganèse en μ_W.	τ % atomique en Sn.	$\sigma_{\tau,0}$.	Moment atomique moyen en μ_W.	Moment rapporté à l'atome de manganèse en μ_W.
22,09...	0	0	0	40,00...	67,5	4,88	8,04
23,58...	4,82	0,30	0,39	39,97...	67,4	4,87	8,02
25,10...	16,0	1,01	1,35	40,97...	64,4	4,65	7,85
26,66...	26,4	1,68	2,30	43,02...	56,0	4,27	7,49
28,27...	36,3	2,35	3,28	46,22...	48,5	3,69	6,86
29,93...	45,5	2,99	4,27	49,58...	41,5	3,20	6,32
31,64...	54,1	3,66	5,35	50,00...	39,7	3,07	6,13
32,51...	59,1	3,98	5,89	51,92...	38,8	2,95	6,13
33,39...	64,7	4,38	6,57	54,34...	31,5	2,68	5,87
34,29...	67,8	4,63	7,04	58,13...	28,2	2,32	5,50
35,20...	71,3	4,91	7,56	60,77...	23,5	2,14	5,45
35,20...	70,7	4,87	7,50	64,92...	21,6	1,86	5,30
35,57...	72,8	5,01	7,78	69,32...	15,5	1,44	4,69
35,85...	73,0	5,07	7,90	72,39...	13,1	1,17	4,26
36,13...	73,1	5,07	7,94	77,24...	8,95	0,83	3,64
36,59...	72,8	5,05	7,97	80,64...	5,19	0,49	2,53
37,07...	72,4	5,06	8,04	85,33...	2,10	0,16	1,09
38,02...	70,8	5,03	8,05				

— Pour les titres τ (atom. étain) compris entre 20 % et 22 %, on retrouve sur les diagrammes X des raies identiques et de même intensité.

L'hypothèse la plus simple que nous puissions envisager, d'accord avec ces observations, est celle d'une solution solide. Cette hypothèse est étayée par le fait que ces alliages ne sont pas ferromagnétiques.

— Pour les titres allant de 22 % à 31 %, on observe de nombreuses raies dont les intensités varient progressivement, et on identifie, sur tous les diagrammes, les raies caractéristiques des alliages à 22 % et à 31 %.

De plus, quand la concentration en étain croît de 22 % à 31 %, l'intensité des raies correspondant à $\tau = 22$ % diminue, alors que celle des raies correspondant à $\tau = 31$ % augmente.

De ces observations, on peut conclure à l'existence d'un mélange pour les alliages compris entre $\tau = 22$ % et $\tau = 31$ %.

— De $\tau = 31$ % à $\tau = 37$ %, les diagrammes X sont les plus simples : les raies sont en même nombre sur tous les diagrammes et ont même intensité, ce qui conduit à l'hypothèse d'une solution solide.

Ces hypothèses ne sont pas infirmées par l'étude magnétique, mais la variation de $n = f(\tau)$ étant linéaire de 22 % à 37 %, on peut aussi bien admettre, dans ces limites de concentration, un simple mélange, une solution solide, une solution solide et un mélange.

Il est vrai que la variation de n se représente mieux par deux droites dont l'abscisse du point d'intersection est proche de 31 %, ce qui confirmerait l'hypothèse s'appuyant sur les diagrammes X, mais ces deux droites se coupant sous un angle voisin de 180°, il n'est pas possible d'énoncer une conclusion sûre.

Pour ces alliages riches en manganèse, la métallographie ne m'a pas apporté de résultats nouveaux permettant de choisir entre ces différentes solutions. A défaut d'autres renseignements, nous retiendrons la conclusion déduite de l'étude aux rayons X.

Peut-on envisager, entre $\tau = 22$ % et $\tau = 37$ %, l'existence d'un composé défini?

L'alliage de composition Mn^2Sn, donné comme combinaison par différents auteurs, ne joue de rôle particulier ni sur les diagrammes X, ni sur la courbe des points de Curie, ni sur la courbe $n = f(\tau)$. Il paraît plus logique de considérer l'alliage $Mn^{16}Sn^9$, qui correspond au maximum d'aimantation, comme un composé défini et d'envisager, de 31 à 37 %, une solution solide de manganèse dans $Mn^{16}Sn^9$.

— De $\tau = 37$ % à $\tau = 40$ %, la variation de n n'est pas linéaire, sauf pour les alliages riches en manganèse; il s'agit d'une région de transition assez mal définie.

— De $\tau = 40$ % à $\tau = 87$ %, les variations de n en fonction du titre se représentent par deux droites dont l'abscisse du point de rencontre correspond à la combinaison Mn Sn.

Les diagrammes X ont donné, entre $\tau = 40$ % et $\tau = 50$ %, un mélange des raies de la limite de solution solide à 37 % et de l'alliage à 50 %. Entre ces limites, les raies de l'étain n'étant pas présentes, j'envisage un mélange de $Mn^{16}Sn^9$ et de Mn Sn.

De $\tau = 50$ % à $\tau = 87$ %, on observe les raies de Mn Sn et de l'étain pur, avec des intensités variant progressivement, ce qui conduit à l'hypothèse d'un mélange de ces deux constituants.

J'admets l'existence du composé défini Mn Sn pour les raisons précédentes et pour les raisons supplémentaires suivantes :

a. L'étude métallographique (1) a mis en évidence, depuis l'étain pur jusqu'à l'alliage Mn Sn, l'existence de deux phases, l'une attaquée par l'acide acétique, le Mn Sn, et l'autre non attaquée, l'étain. De $\tau = 50$ % à $\tau = 22$ %, je n'ai pu faire apparaître deux phases; tout l'alliage est attaqué par l'acide acétique.

b. Jusqu'à la combinaison Mn Sn (*fig.* 46), le point de Curie reste constant.

Mais, si l'existence de Mn Sn semble bien prouvée, les alliages compris entre $\tau = 50$ % et $\tau = 87$ %, et qui sont un mélange de la combinaison Mn Sn et d'étain, ont un moment magnétique anormal. En effet, si nous nous reportons à la figure 46, courbe 2, nous constatons que le moment magnétique de l'atome de manganèse ne reste pas constant, alors que, si Mn Sn existait dans ce mélange dans le même état que sous sa forme à $\tau = 50$ %, nous aurions dû constater l'invariabilité du moment (courbe *a* en pointillés). Comme les diagrammes X donnaient, dans ces limites, un réseau pour Mn Sn identique à celui de la combinaison Mn Sn, nous sommes conduits, pour expliquer ce déficit de l'aimantation de l'atome de manganèse, à supposer que l'état électronique de cet atome évolue, ce qui est d'ailleurs difficilement compréhensible pour un mélange.

— Il reste à étudier les alliages compris entre $\tau = 87$ % et l'étain pur, ces alliages ne sont pas ferromagnétiques. Cette particularité pourrait s'expliquer si, depuis $\tau = 87$ %, le manganèse entrait en solution dans l'étain. Mais les observations métallographiques ainsi que les diagrammesX ne permettent pas de retenir cette hypothèse; ils mettent en évidence un mélange d'étain et de composé Mn Sn.

Le réseau de Mn Sn du mélange et celui de la combinaison à $\tau = 50$ % étant caractérisés par les mêmes paramètres, les distances entre « voisins » magnétiques, et, par conséquent, les interactions ne sont pas modifiées. Pour tenter d'expliquer la disparition du ferromagnétisme, on est donc conduit à admettre que, par suite d'un changement de configuration, l'atome de manganèse n'est plus porteur de moment.

En ce qui concerne la combinaison Mn^4 Sn, malgré des recuits prolongés, je n'ai jamais constaté qu'elle fût ferromagnétique, ce qui infirme les observations faites par les différents auteurs ayant étudié les manganèse-étain.

Depuis le manganèse, jusqu'à l'alliage de titre $\tau = 22$ %, aucun ferromagnétisme ne se manifeste.

---

(1) Le polissage de ces alliages est difficile en raison de la faible dureté et de la formation d'un voile d'écrouissage à la surface. J'ai obtenu de bons résultats en terminant le polissage sur du feutre, avec, comme abrasif, de l'alumine très fine provenant d'un amalgame d'aluminium. Après différents essais de réactifs, j'ai utilisé l'acide acétique à 10 % à chaud. Cet acide attaque l'alliage de manganèse et non l'étain.

CHAPITRE V.

ALLIAGES MANGANÈSE-ARSENIC.

46. **Travaux antérieurs.** — Les alliages manganèse-arsenic ont été étudiés par Arrivaut [37] qui, le premier, signale leurs propriétés ferromagnétiques, puis par Schoen [38], Hilpert-Dieckmann [39], Guertler [40], Oftedal [41], Bates [42].

Pour préciser les propriétés magnétiques j'ai dû reprendre l'étude complète de ces alliages. J'en ai déduit un diagramme assez différent de ceux qui avaient déjà été publiés.

47. **Préparation.** — Cette préparation a été effectuée par la méthode générale déjà décrite, à partir de manganèse distillé et d'arsenic sublimé à 99,87 %; ces constituants étaient utilisés sous forme de poudres bien mélangées, le diamètre des grains étant inférieur à $0^{mm},05$.

Après différents essais, la méthode suivante a été adoptée : au départ, tous les alliages avaient la même composition : 60 % at. As; les creusets étaient portés à 1200° et maintenus à cette température pendant des temps variant entre une demi-heure et 10 heures; les composés définis et solutions solides se transformant facilement les uns dans les autres par perte d'arsenic, on obtient ainsi, en graduant le temps de chauffage, des alliages étagés entre Mn As et Mn^2 As.

J'ai essayé de préparer des alliages riches en arsenic en chauffant à plus basse température (400 à 500°), afin d'éviter une sublimation importante de l'arsenic sur les parois du creuset. Je n'ai pu obtenir, de cette façon, des culots homogènes, même en chauffant pendant plusieurs jours et en porphyrisant la masse; les coefficients d'aimantation de différents échantillons prélevés dans un même alliage variaient de plus de 10 %.

Au contraire, la préparation à haute température conduit à des alliages homogènes et les variations d'aimantation, pour différents échantillons d'une même fusion, restent inférieures à 0,5 %.

De plus, j'ai constaté que la préparation à haute température donne des alliages dont le point de Curie, pour une concentration donnée, est bien déterminé à un degré près et reste fixe quels que soient les

traitements thermiques subis par l'échantillon. (J'appelle « point de Curie » la température de disparition de l'aimantation spontanée; nous verrons plus loin que, en réalité, ce n'est pas un véritable point de Curie pour les alliages riches en arsenic.) Les alliages préparés à 400°-500° ont, par contre, un point de Curie variable, nettement plus bas, à concentration égale, et sensible aux traitements thermiques. Il est probable que l'alliage sous sa forme stable n'est obtenu qu'à haute température.

M. Arrivaut a bien voulu, par des analyses chimiques effectuées sur une partie de ces alliages, vérifier les compositions que j'avais déterminées par synthèse.

Jusqu'à $\tau = 47$ % environ, les alliages manganèse-arsenic sont pulvérulents; au-dessus de ce titre, on les obtient à l'état massif : ils ont alors un bel aspect métallique.

Tous les titres τ que je donne représentent le pourcentage atomique en arsenic.

48. **Composé défini Mn As.** — L'alliage bien cristallisé et le plus riche en arsenic que j'ai pu obtenir titrait 49,54 %. Ce sont les résultats des mesures effectuées sur cet échantillon que je donne dans la suite.

Les valeurs numériques indiquées dans le Tableau XXI et les courbes de la figure 47 montrent comment varie l'aimantation en fonction de

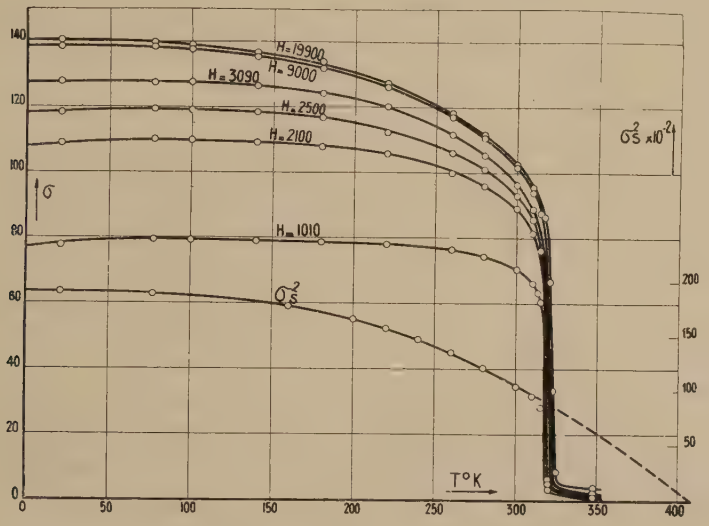

Fig. 47.

la température pour des champs croissant de 2000 à 20 000 Oe. On y remarque surtout la chute anormalement rapide de l'aimantation, ce

Tableau XXI.

T°K.	$\sigma_{H=1010}$	$\sigma_{H=2100}$	$\sigma_{H=2500}$	$\sigma_{H=3090}$	$\sigma_{H=4080}$	$\sigma_{H=6050}$	$\sigma_{H=7050}$	$\sigma_{H=9000}$	$\sigma_{H=19900}$
20,4	78,0	109,0	118,3	127,6	131,8	136,2	137,3	138,4	140,2
77,4	79,3	110,0	119,4	127,8	132,0	136,3	137,4	138,4	139,9
100	79,1	109,8	119,1	127,6	131,5	135,7	136,7	137,6	139,0
120	79,0	109,5	118,8	127,1	130,8	134,8	135,8	136,5	138,0
140	78,9	109,1	118,4	126,4	130,0	133,5	134,5	135,4	136,7
160	78,8	108,7	117,8	125,5	128,9	132,0	132,9	133,8	135,1
180	78,6	108,1	116,6	124,2	127,5	130,1	130,9	131,8	133,1
200	78,1	107,2	115,0	122,3	125,6	127,6	128,5	129,2	130,6
220	78,0	105,7	112,8	119,7	122,8	124,5	125,3	126,1	127,4
240	77,5	103,6	109,9	116,4	119,0	120,4	121,3	122,1	123,5
260	76,4	100,6	106,1	111,7	114,2	115,5	116,4	117,1	118,3
280	74,3	96,0	101,1	105,4	107,7	109,1	110,0	110,7	111,8
300	70,4	88,8	93,1	96,4	98,6	100,0	100,9	101,7	102,7
310	66,2	81,6	85,7	88,9	91,1	92,4	92,9	94,0	95,6
315	60,5	71,6	76,2	80,9	52,6	85,0	85,9	87,6	90,4
317,5	38,0	50,0	57,6	68,7	72,0	77,1	78,8	61,5	86,3
320	3,2	4,8	6,4	9,1	14,6	30,0	37,6	52,0	79,4

qui laisse supposer, non un vrai point de Curie, mais un point de transformation. Cette conclusion est étayée par les résultats suivants :

a. Les aimantations spontanées, dont les valeurs numériques sont portées au Tableau XXII, et qui ont été obtenues par extrapolation vers un champ nul des courbes $\sigma = f(H_i)$, permettent de tracer $\sigma_s^2 = f(T)$ (*fig.* 47). Cette courbe, malgré l'extrapolation lointaine peu précise, montre que l'aimantation spontanée ne disparaîtrait qu'à 130° C environ, s'il n'y avait pas de changement d'état à 45° C. Les deux derniers points ne se placent pas sur la courbe tracée, ce qui s'explique par une modification du réseau cristallin s'amorçant à quelques degrés au-dessous du point de transformation; cette particularité a été mise en évidence par les rayons X.

Tableau XXII.

T° K.	σ_s.	$\sigma_s^2 . 10^{-2}$.	T° K.	σ_s.	$\sigma_s^2 . 10^{-2}$.
20,4.....	138,0	190,4	240.....	121,3	147,0
7,4.....	137,3	188,5	260.....	116,3	135,3
100.....	136,6	186,6	280.....	110,1	121,2
150.....	133,9	179,3	300.....	100,9	101,8
200.....	128,6	165,4	310.....	95,3	90,8
220.....	125,3	157,0	315.....	89,2	79,5

b. Le phénomène de disparition de l'aimantation spontanée n'est pas réversible. σ_s s'annule à la chauffe à 45° C et réapparaît au refroidissement à 34° C.

c. La forme même des crochets de la courbe enregistrée suggère, non pas une anomalie de seconde espèce de la chaleur spécifique, comme ce serait le cas pour un vrai point de Curie, mais plutôt l'existence d'une chaleur latente de transformation, ce qui se traduirait par une discontinuité de la chaleur spécifique. Cette courbe n'est pas reproduite ici puisque, aux températures d'anomalies près (45° C et 34° C), elle est identique à celle de Mn Bi (*fig.* 20).

d. Une étude aux rayons X a été faite par M. Wyart, afin d'étudier l'évolution des paramètres en fonction de la température. Les diagrammes correspondant aux températures de 20° C et de 70° C sont reproduits figures 48 et 49. On voit nettement, sur ces diagrammes, que les raies ne sont pas disposées de la même façon les unes par rapport aux autres.

A 20° C, les diagrammes de poudres ont montré que la structure de cette phase est du type Ni As.

Le réseau sénaire est caractérisé par les paramètres absolus, très peu différents d'ailleurs de ceux qu'a donnés Oftedal [43] :

$$a = 3{,}71\ \text{Å}, \qquad c = 3{,}69\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad \frac{c}{a} = 1{,}53_4.$$

La maille période, à base rhombe, contient deux atomes de Mn et deux atomes de Bi dont les coordonnées relatives sont :

$$\text{Mn} : (0\,0\,0),\ \left(0\,0\,\frac{1}{2}\right); \qquad \text{Bi} : \left(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}\right),\ \left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}\right).$$

La plus courte distance de deux atomes de Mn est donc égale à $2{,}84_5$ Å.

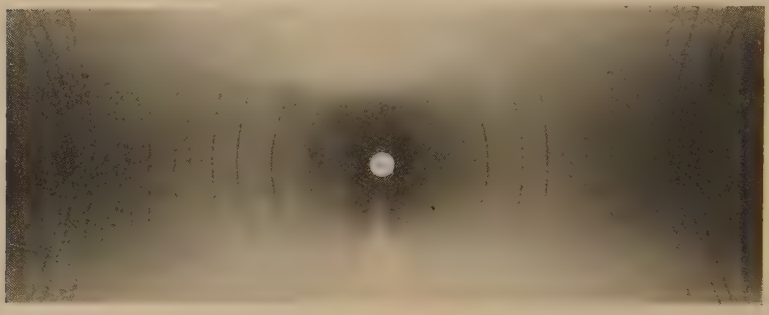

Fig. 48.

Fig. 49.

La détermination des paramètres, à différentes températures, a pu être faite d'après les diagrammes de poudres, et les résultats numériques sont consignés au Tableau ci-dessous :

t (°C.).	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
20.....	$3{,}71_0$	$5{,}69_1$	$1{,}53_3$
45.....	$3{,}65_7$	$5{,}70_1$	$1{,}55_9$
70.....	$3{,}67_4$	$5{,}71_0$	$1{,}55_8$

De ces recherches on tire les conclusions suivantes :

A 45° C, une contraction anisotrope du réseau a lieu, le paramètre vertical c reste sensiblement le même, mais a se contracte de 1,5 %; le rapport $\frac{c}{a}$ a des valeurs nettement différentes au-dessous et au-dessus de 45° C. Cette transformation polymorphique, qui se produit dans un intervalle inférieur à 3°, ne modifie pas la symétrie du réseau qui reste hexagonal, avec un même arrangement relatif des atomes. Il y a donc discontinuité de volume à 45° C; l'anomalie relative de volume atteint 3 %.

On sait que les courbes de dilatation des ferromagnétiques subissent un changement d'allure au passage du point de Curie. On définit ainsi, à une température donnée, l'anomalie de longueur par la différence entre la longueur l_s qu'aurait la substance pour une aimantation spontanée nulle et sa longueur réelle l_R.

M. Chevenard [57], qui a fait une étude systématique des courbes de dilatation des ferromagnétiques, exprime l'anomalie relative de longueur, en fonction de l'aimantation σ et de la température T, par la formule :

$$\frac{\partial l}{l} = \sigma^2(\lambda + \mu T + \nu T^2).$$

M. L. Néel [58], dans une étude des anomalies de longueur et de volume des ferromagnétiques, est conduit, par des considérations énergétiques, à la relation :

$$\frac{\partial l}{l} = \sigma^2\left[\frac{n_1}{3A\sigma} + \alpha T\left(\frac{n_2}{A} - \frac{n_3}{2B}\right)\right].$$

On trouvera, dans la publication de cet auteur, la signification des différentes lettres.

Ces formules montrent qu'il n'y a pas de discontinuité de longueur au point de Curie.

Nous ne pouvons donc assimiler la brusque contraction du réseau au phénomène habituel qui a lieu au point de Curie.

c. Cette transformation polymorphique m'a incité à effectuer des mesures de résistance, qui, outre l'intérêt qu'elles présentent pour la connaissance de l'aimantation spontanée, apportent des renseignements importants sur les électrons périphériques.

Ces mesures sont délicates, car Mn As ne peut être obtenu qu'en masse peu compacte et très friable. Les contacts ont dû être particulièrement étudiés. De plus, par suite de la contraction du réseau, des fissures peuvent se produire à la traversée du point de transformation.

J'ai effectué, par la méthode potentiométrique, des mesures sur trois échantillons, depuis — 50° C jusqu'à 120° C. Je donne (*fig.* 50) la courbe de la variation de résistance en fonction de la température relative à l'un des échantillons.

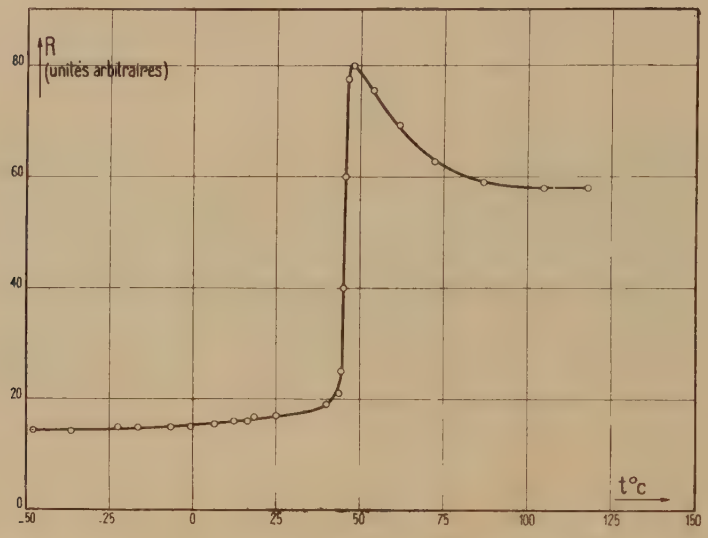

Fig. 50.

Si les courbes des trois échantillons ont même allure générale, l'anomalie de résistance varie de 20 % d'un échantillon à l'autre. Je me propose de poursuivre ces mesures afin de bien préciser la valeur de la discontinuité.

De — 50° à 45°, la résistance augmente, avec un coude assez prononcé entre 40 et 45°; à 45° se produit un accroissement très brusque de résistance qui ne s'étage que sur 2°; de 47° jusqu'à 100° la résistance diminue, à partir de 100° elle recommence à croître.

Indépendamment de toute autre considération, cette étude met en évidence une discontinuité de la résistance à 45° C, alors que, sur la courbe de la variation de résistance en fonction de la température d'un ferromagnétique, on ne relève qu'une discontinuité de la pente au passage du point de Curie. De plus, une augmentation de résistance d'une telle importance ne peut se bien concevoir que si l'on admet une modification de l'état électronique des atomes, ayant pour effet de diminuer la densité des électrons libres. Je tiendrai compte de cette conclusion au cours de la discussion sur le ferromagnétisme de Mn As (3e partie).

On peut joindre, à toutes les remarques faites sur les propriétés de Mn As, l'observation suivante : pour des champs faibles allant de quelques Oe à 1000 Oe la transformation a lieu à température constante, 45° C; mais, pour un champ de 19 900 Oe, elle ne se produit plus qu'à 50° C.

On voit donc que les champs magnétiques supérieurs à 1000 Oe modifient la température de transformation.

49. **Lois d'approche.** — 1° *En fonction de la température.* — J'ai groupé sur un même graphique (*fig.* 51), les courbes $\sigma = f(T^2)$ des

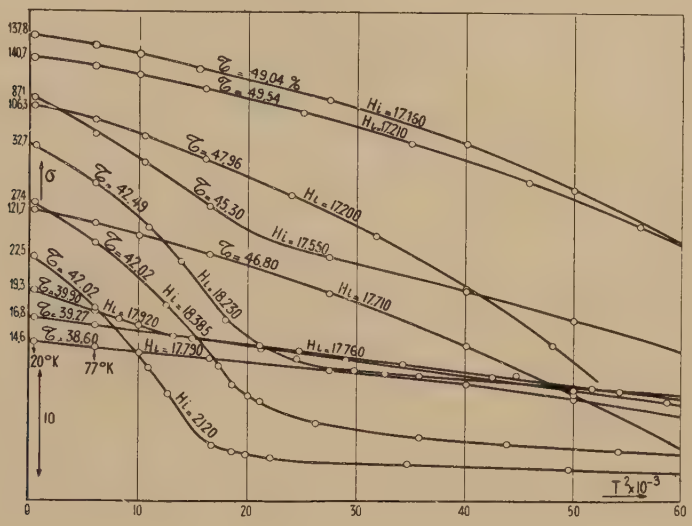

Fig. 51.

alliages manganèse-arsenic de titres compris entre $\tau = 50$ % et $\tau = 32$ %. Les résultats numériques sont portés au Tableau XXIII. Les champs intérieurs utilisés sont de l'ordre de 18 000 Oe.

TABLEAU XXIII.

MnAs.			$Mn^{29}As^{21}$.			$Mn^{3}As^{2}$.		
T° K.	$T^2.10^{-3}$.	$\sigma_{H_i=17210}$	T° K.	$T^2.10^{-3}$.	$\sigma_{H_i=18380}$	T° K.	$T^2.10^{-3}$.	$\sigma_{H_i=17920}$
20,4...	0,4	140,64	20,4...	0,4	27,35	20,4...	0,4	19,23
77,4...	6,0	139,91	77,4...	6,0	23,72	77,4...	6,0	17,42
100,3...	10,1	139,16	102,8...	10,6	19,95	145,7...	21,2	14,00
126,8...	16,1	137,88	109,0...	11,9	18,42	170,3...	29,0	13,05
158,3...	25,1	135,68	131,6...	17,3	12,42	206,1...	42,5	11,49
187,1...	35,0	132,88	145,2...	21,1	9,16	223,6...	50,0	10,27
214,1...	45,8	129,38	162,0...	26,2	7,13	247,3...	61,2	8,34
237,1...	56,2	125,33	189,0...	35,8	5,85	264,3...	69,9	6,50
255,1...	65,1	121,15	209,4...	43,9	5,27	268,6...	72,1	6,02
274,1...	75,1	115,48	232,8...	54,2	4,58			
284,8...	81,1	110,62	257,5...	66,3	3,82			
			275,0...	75,6	2,65			
			285,0...	81,2	2,14			

On peut faire les observations suivantes :

a. De $\tau = 50$ % à $\tau = 48$ % les courbes ont toutes la même physionomie et conduisent à une loi comprise entre T^2 et $T^{\frac{3}{2}}$. Nous retrouvons l'allure générale observée pour les autres alliages de manganèse.

b. De $\tau = 46$ % à $\tau = 40$ % les courbes se composent de deux parties nettement distinctes. Comme j'ai, d'autre part, mis en évidence deux points de Curie pour tous ces alliages, on peut attribuer cette particularité à l'existence de deux phases. La concavité de ces courbes est tournée vers l'axe des températures.

c. De $\tau = 40$ % à $\tau = 33$ % les courbes $\sigma = f(T^2)$ sont pratiquement linéaires.

2° *En fonction du champ.* — Les figures 52 et 53 traduisent les variations de $\sigma = f(H_i)$, effectuées à la température de 77°,4 K pour les alliages de titres compris entre $\tau = 50$ % et $\tau = 33$ %.

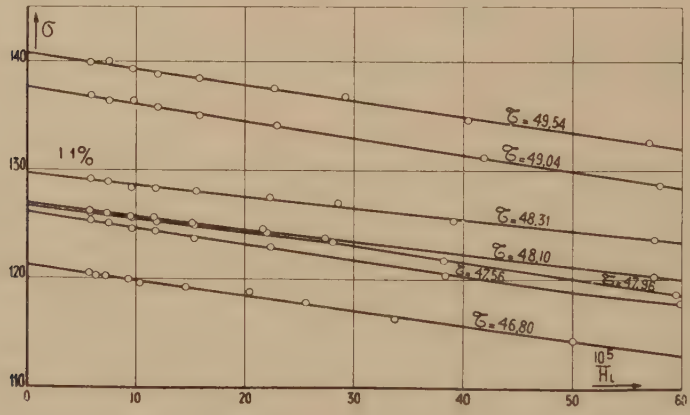

Fig. 52.

La représentation à 77°,4 K est suffisante pour préciser les caractères de la variation de l'aimantation, car le coefficient de la loi d'approche, pour un échantillon donné, est indépendant de la température.

a. De $\tau = 50$ % à $\tau = 46$ % (*fig.* 53), la loi en $\frac{1}{H}$ s'applique, les extrapolations sont sûres. Le coefficient a varie d'une façon capricieuse d'un échantillon à l'autre; il semble très sensible au temps et à la température de préparation de l'alliage.

b. De $\tau = 46$ % à $\tau = 33$ %, la loi en $\frac{I}{H}$ ne s'applique pas (*fig.* 53). Des champs supérieurs à 20 000 Oe seraient nécessaires pour saturer les alliages. L'hypothèse du paramagnétisme superposé ne peut expliquer une courbure aussi importante.

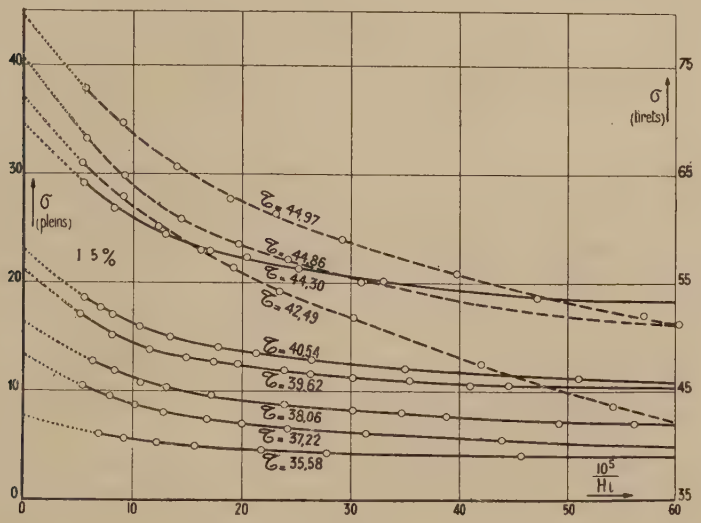

Fig. 53.

Pour obtenir les moments à saturation, j'ai prolongé les courbes $\sigma = f(H_i)$, comme le montre la figure 53. Cette extrapolation offre naturellement beaucoup moins de certitude que dans le cas où la variation de σ est linéaire en $\frac{I}{H}$ ou en $\frac{I}{H^2}$.

Anticipant sur l'étude du diagramme, qui conduit à l'existence des quatre composés définis : MnAs, $Mn^{29}As^{21}$ ou Mn^4As^3, Mn^3As^2, Mn^2As, je donne dans la suite les résultats relatifs à ces composés définis.

50. **Moments à saturation.** — Les moments à saturation qui vont être donnés ont été calculés en supposant tous les atomes de manganèse ferromagnétiques : c'est évident pour MnAs, et on ne peut faire d'autre hypothèse pour $Mn^{29}As^{21}$ et Mn^3As^2, leur réseau étant inconnu.

a. Composé défini MnAs. — En extrapolant les deux lois d'approche, on trouve pour l'alliage contenant 49,54 % atom. As :

$$\sigma_{\infty,0} = 141,6$$

et, en rapportant ce moment à un atome de manganèse,

$$n = 16,33 \pm 0,04\ \mu_W.$$

J'admets une erreur de $\pm$ 2,5 ‰, compte tenu des résultats de la synthèse et de l'analyse chimique.

Pour obtenir le moment à saturation du composé Mn As contenant 50 % atom. As, il est nécessaire d'extrapoler la courbe $n = f(\frac{1}{T})$ de la solution solide de manganèse dans Mn As. La variation du moment étant linéaire, ce moment extrapolé est connu à $\pm$ 0,5 %, je le donne ci-après :

$$n = 16,9 \pm 0,08\ \mu_W.$$
$$n = 3,40 \pm 0,02\ \mu_B.$$

On peut joindre à ces résultats les températures extrapolées de 45°,5 C $\pm$ 0°,5 et 34°,5 C $\pm$ 0°,5 du point de transformation irréversible de cette même combinaison.

b. Composé défini $Mn^{29}As^{21}$. — La préparation du composé défini probable $Mn^{29}As^{21}$ est difficile. Je n'ai pu l'obtenir à l'état de grande pureté, il contenait toujours Mn^3As^2 et l'alliage limite de solution solide à 46,8 %; ce fait a été mis en évidence par les points de Curie. Des temps de chauffage très longs sont nécessaires pour sa formation, mais, par suite de la sublimation de l'arsenic, la composition de l'alliage évolue.

De plus, comme les extrapolations sont peu sûres du fait de la variation non linéaire en $\frac{1}{T}$, je ne donnerai le moment à saturation de $Mn^{29}As^{21}$ qu'à $\pm$ 2,5 %.

Je trouve :

$$\sigma_{\infty,0} = 31$$

en rapportant le moment à un atome de manganèse :

$$n = 3,0 \pm 0,08\ \mu_W.$$
$$n = 0,60 \pm 0,02\ \mu_B.$$

Le point de Curie de cet alliage est réversible :

$$\theta_r = -147°\,C \pm 1°.$$

c. Composé défini Mn^3As^2. — J'ai préparé un alliage homogène, de composition Mn^3As^2. Mais les extrapolations peu sûres, à cause de la non validité de la loi en $\frac{1}{T}$, ne permettent pas d'obtenir pour la saturation absolue, une précision supérieure à $\pm$ 1,5 %.

Je trouve :

$$\sigma_{\infty,0} = 24,4$$

et, en rapportant le moment à un atome de manganèse,

$$n = 2,27 \pm 0,03\ \mu_W,$$
$$n = 0,46 \pm 0,007\ \mu_B.$$

Le point de Curie de cet alliage est réversible :

$$\theta_f = 12^\circ\ \mathrm{C} \pm 1^\circ.$$

d. Composé défini Mn^2As. — Le composé défini Mn^2As n'est pas ferromagnétique; il marque la limite des alliages ferromagnétiques riches en manganèse.

Le corps obtenu présente des plans de clivage apparents; il est à supposer que je l'ai préparé sous forme de monocristaux. L'étude aux rayons X en sera faite.

51. **Étude du diagramme.** — Pour l'étude de ce diagramme, j'ai joint aux mesures magnétiques des points de Curie et des moments à saturation, les observations déduites de l'étude aux rayons X de poudres dont les titres varient entre $\tau = 50$ % et $\tau = 33$ %. Les résultats de ces mesures sont portés au Tableau XXIV.

Tableau XXIV.

τ % atomique en As.	$\sigma_{\infty,0}$.	Moment atomique moyen en μ_W.	Moment rapporté à l'atome de manganèse en μ_W.	Points de Curie (t° C.).
49,54.....	141,56	8,24	16,33	45–34
49,04.....	138,61	7,97	15,64	44–33
48,31.....	130,67	7,50	14,51	44–32
47,96.....	127,66	7,32	14,07	41–30
47,56.....	127,09	7,28	13,97	40–29
46,80.....	116,58	6,66	12,56	40–29
45,30.....	95,17	5,42	9,98	—147 40–28
44,97.....	82,96	4,71	8,56	—148 40–29
44,86.....	79,08	4,49	8,14	—147 39–29
44,30.....	72,98	4,14	7,47	—146 40–28
49,00.....	63,48	3,59	6,41	—147 40–28
43,66.....	60,51	3,42	6,07	—147 40–29
43,39.....	57,15	3,23	5,70	—148 39–28
42,02.....	30,90	1,74	3,00	—147 39–23
40,54.....	24,90	1,39	2,34	—147 12
39,98.....	24,38	1,36	2,26	12
39,27.....	20,97	1,17	1,93	12
38,60.....	18,87	1,05	1,71	11
37,34.....	15,42	0,85	1,36	9
35,84.....	9,95	0,55	0,86	8
35,01.....	5,95	0,33	0,51	7
33,30.....	0	0	0	

Ces recherches conduisent aux résultats suivants :

1° De $\tau = 50$ % à $\tau = 46{,}5$ % :

a. Les points de transformation sont irréversibles et baissent linéairement de 45° C à 40° C en chauffant, et de 34° C à 28° C, en refroidissant.

b. Les moments à saturation diminuent linéairement entre ces limites de concentration. J'ai représenté la variation de $n = f(\tau)$ sur la figure 54 :

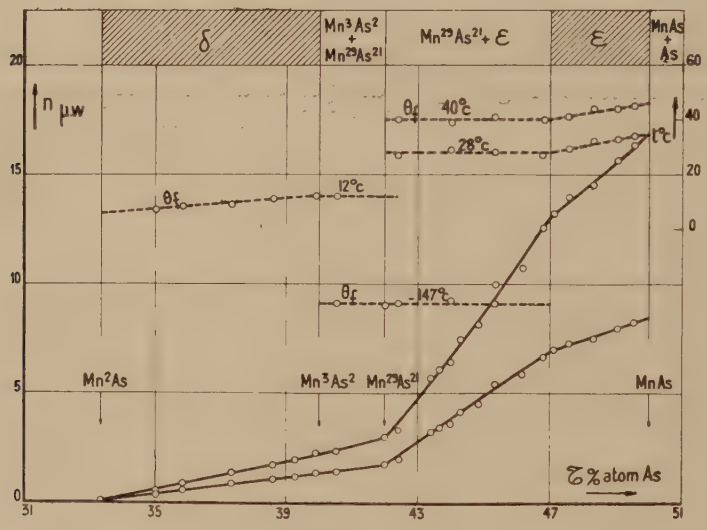

Fig. 54.

la courbe inférieure se rapporte au moment moyen obtenu en supposant tous les atomes ferromagnétiques et la courbe supérieure correspond au moment de l'atome de manganèse considéré comme seul ferromagnétique.

c. Les diagrammes X, entre ces limites, sont identiques : les raies sont en même nombre et d'égale intensité.

Pour toutes ces raisons, je conclus, entre $\tau = 50$ % et $\tau = 46{,}5$ %, à l'existence d'une solution solide de manganèse dans Mn As.

2° De $\tau = 46{,}5$ % à $\tau = 42$ % :

a. Les alliages ont deux points de Curie, l'un réversible à — 147°, l'autre irréversible à 40° C et 28° C.

Pour déterminer les points de Curie à — 147° C, j'ai utilisé l'appareil mis au point pour les manganèse-étain. Il suffit de remplacer le bain d'alcool par un bain de pentane du pétrole.

b. Les moments à saturation varient linéairement.

c. Les diagrammes X ont donné un grand nombre de raies, les unes appartenant à la limite de la solution solide à $\tau = 46{,}5$ %, les autres à un composé défini, probablement responsable du point de Curie à — 147° C, et auquel j'attribue la composition $Mn^{29}\ As^{21}$.

Pour ces raisons, je conclus à l'existence d'un mélange de $Mn^{29}\ As^{21}$ et d'alliage à $\tau = 46{,}5$ %, entre $\tau = 46{,}5$ % et $\tau = 42$ %.

3° De $\tau = 42$ % à $\tau = 40$ % :

a. Les alliages ont deux points de Curie réversibles, l'un à — 147° C l'autre à 12° C.

b. A la précision des mesures, les moments à saturation varient linéairement.

c. Les diagrammes X donnent toujours un grand nombre de raies, sans qu'il soit possible de bien déterminer à quels alliages elles appartiennent.

En tenant tout particulièrement compte des renseignements fournis par l'étude des points de Curie, j'envisage, pour les alliages compris entre $\tau = 42$ % et $\tau = 40$ %, un mélange de $Mn^{29}\ As^{21}$ et de $Mn^3\ As^2$.

4° De $\tau = 40$ % à $\tau = 33$ % :

a. Les points de Curie réversibles baissent linéairement de $t = 12°$ C à $t = 5°$ C.

b. Les moments à saturation varient linéairement.

c. Les diagrammes X montrent nettement le passage du réseau de $Mn^3\ As^2$ à celui, peu différent, de la combinaison $Mn^2\ As$.

J'admets l'hypothèse d'une solution solide entre $Mn^3\ As^2$ et $Mn^2\ As$.

A partir du composé défini $Mn^2\ As$, les alliages ne sont plus ferromagnétiques.

L'existence de la combinaison $Mn^{29}\ As^{21}$ est-elle bien prouvée?

D'une part, il est difficile d'expliquer, par un changement d'état réversible à — 147° C, la perte d'aimantation spontanée. A ces basses températures les phénomènes physico-chimiques sont très ralentis.

D'autre part, les diagrammes X mettent en évidence la présence d'un composé défini mais ne permettent pas de conclure que ce composé

défini soit $Mn^{29}As^{21}$. L'étude des points de Curie, pour des alliages proches de $Mn^{29}As^{21}$, n'apporte pas non plus de certitude; à cause du mélange de phases; il en est de même de l'étude du moment à saturation, plusieurs points ne se plaçant pas bien sur la courbe tracée. Pour ces raisons, on peut aussi bien attribuer le point de Curie au composé défini de formule plus simple Mn^4As^3, qui ne diffère de $Mn^{29}As^{21}$ que de 1 % atomique en manganèse. Je donnerai donc par ordre de préférence : $Mn^{29}As^{21}$, Mn^4As^3, étant entendu qu'un seul de ces deux composés définis existe.

TROISIÈME PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

DISCUSSION DES LOIS D'APPROCHE.

52. **Loi d'approche en fonction de la température.** — Mes résultats expérimentaux, dans l'intervalle 20° K-300° K, peuvent être schématisés de la façon suivante : la variation de σ est généralement linéaire en T^2 depuis la température ordinaire jusqu'à une température variable, mais voisine de 100° K, puis la courbe présente une concavité tournée vers l'axe des températures et d'autant plus accentuée que la température est plus basse.

L'étude des courbes $\sigma = f(T)$ m'a permis de traduire les résultats d'expériences par la formule empirique :

$$\sigma_T = \sigma_0 (A - BT^2 - C e^{-\lambda T^2}) \tag{3}$$

et, pour que σ_T soit égal à σ_0 au zéro absolu, A et C doivent satisfaire à la condition $A - C = 1$.

On peut vérifier cette relation de la façon suivante :

Soit $e^{-\lambda T^2} = \frac{\sigma'_T - \sigma_T}{\sigma'_0 - \sigma_0}$, σ'_T est l'aimantation à la température T, déduite d'une représentation en T^2 dans laquelle on aurait prolongé la partie rectiligne de la courbe jusqu'au zéro absolu, σ_T est l'aimantation vraie à la même température.

On obtient de même les aimantations au zéro absolu σ'_0 et σ_0. Les différences $\sigma'_T - \sigma_T$ et $\sigma'_0 - \sigma_0$ peuvent être lues directement sur les courbes.

Nous avons, en prenant les logarithmes :

$$\log e^{-\lambda T^2} = \log \frac{\sigma'_T - \sigma_T}{\sigma'_0 - \sigma_0} = k T^2.$$

Il est facile de vérifier si le log de la quantité $\frac{\sigma'_T - \sigma_T}{\sigma'_0 - \sigma_0}$ est proportionnel à T^2.

Le Tableau ci-dessous reproduit les résultats relatifs au composé Mn Sb et au nickel.

Mn Sb.		Ni.	
T^2.	$-k.10^5$.	T^2.	$-k.10^5$.
400.....	2,9	400.....	5,7
2 000.....	2,8	2 000.....	5,5
4 000.....	2,7	4 000.....	5,4
6 000.....	2,9	6 000.....	5,7
8 000.....	2,9	8 000.....	5,4
10 000.....	2,8	10 000.....	5,5
15 000.....	2,7	15 000.....	5,8
20 000.....	2,9	17 000.....	5,8

Les valeurs de k ne diffèrent que de 7 %. Dans les cas défavorables observés pour certains alliages, k varie de 10 %, mais sans écarts systématiques. Les résultats expérimentaux sont donc convenablement représentés par (3).

Les courbes $\sigma = f(T^2)$, données au cours de ce travail, se rapportent principalement à des champs intérieurs de l'ordre de 18 000 Oe. Or, l'étude des monocristaux a mis en lumière que, pour les champs faibles et moyens, l'aimantation passe par un maximum aux très basses températures; de ce fait, on peut se demander si, pour des champs de 18 000 Oe, la courbe limite est atteinte, c'est-à-dire si, pour un champ infini, on n'obtiendrait pas une loi en T^2 sans terme correctif, ou même en $T^{\frac{3}{2}}$.

Les raisons suivantes permettent de penser que la relation (3), établie pour des champs intérieurs élevés, est également valable pour des champs infinis.

a. Les courbes $\sigma = f(T^2)$ des composés Mn Bi, Mn Sb, Mn^2 Sb, Mn As, relatives, les unes à des champs de l'ordre de 20 000 Oe, et les autres à des champs infinis, présentent les mêmes caractères qui se retrouvent aussi sur les courbes $\sigma = f(T^2)$ suivant les axes de facile aimantation, alors que la saturation est pratiquement atteinte.

b. J'ai repris l'étude de l'aimantation du fer et du nickel jusqu'à T = 20° K, les courbes obtenues sont semblables à celles des composés du manganèse.

Ces travaux sur le fer et le nickel seront publiés ultérieurement.

Remarque. — En développant e^{-rT^2} en série, la relation (3) s'écrit

$$\sigma_T = \sigma_0 (1 - AT^2 - BT^4 + [illegible] \ldots),$$

nous retrouvons, pour les températures voisines de 0° K, la loi d'approche donnée par P. Weiss [1].

Erreur commise sur σ_0 déterminé par extrapolation linéaire en T^2. — Si nous désignons par σ'_0 la valeur de l'aimantation à 0° K obtenue par

une extrapolation linéaire en T^2 et par σ_0 l'aimantation correctement extrapolée, l'erreur relative commise est :

$$\varepsilon = \frac{\sigma'_0 - \sigma_0}{\sigma_0}.$$

Mes mesures conduisent au Tableau suivant :

Corps.	ε.	Champs intérieurs.
Fer	0,0002	16 900
Nickel	0,0050	18 300
MnSb	0,0097	18 400
	0,0095	∞
Mn^2Sb	0,0158 (axe binaire)	18 200
	0,0420 (axe quaternaire)	18 100
	0,0150 (deux axes)	∞
MnAs	0,0054	17 210
	0,0053	∞
MnBi	0,0043 (axe sénaire)	18 400
	0,0008 (deux axes)	∞
MnSn	0,0164	17 715
$Mn^{16}Sn^9$	0,0068	17 790

Si, pour le fer, l'erreur est négligeable, elle est de 0,5 % pour le nickel et elle atteint même 4 % pour certains alliages manganèse-étain non reportés dans le Tableau ci-dessus.

Domaines de validité des extrapolations. — Nous pouvons, d'après le comportement de l'aimantation aux très basses températures, diviser les ferromagnétiques en deux groupes :

a. ceux dont les points de Curie sont supérieurs à 450-500°;

b. ceux dont les points de Curie sont inférieurs à ces dernières températures.

Pour ceux qui appartiennent au premier groupe, une extrapolation linéaire, d'après une représentation en T^2, permet de connaître σ_0 avec une bonne approximation, même en se limitant à la température de l'azote liquide.

Pour les ferromagnétiques du deuxième groupe, et d'autant plus que le point de Curie est à une température plus basse, il est nécessaire d'utiliser l'hydrogène liquide.

Enfin, dans beaucoup de cas, et tout particulièrement suivant les axes de facile aimantation, une seule étude de l'aimantation à 20° K permet de déterminer σ_0 au millième près.

53. **Lois d'approche en fonction du champ.** — Dans la méthode de mesure de l'aimantation que j'ai utilisée et qui consiste à extraire l'échantillon des champs croissants d'un électro-aimant, la perméabilité des pièces polaires baisse avec la saturation, d'où une diminution de la sensibilité. Il est nécessaire de ramener, au moyen d'une correction qui atteint 500 $^0/_{00}$ pour un champ de 20 000 Oe, la lecture faite au galvanomètre balistique à ce qu'elle eût été si la perméabilité des pièces polaires était restée constante. D'où l'importance de ces corrections pour la connaissance de la loi d'approche.

P. Weiss et R. Forrer [1] ont déterminé expérimentalement ces corrections, en mesurant le moment invariable d'une petite bobine placée dans le champ de l'électro-aimant. Pour des intensités de champs inférieures à 10 000 Oe, les mesures ont donné des résultats sûrs; mais, entre 10 000 et 20 000 Oe, les résultats étaient instables. De ce fait, les corrections entre 10 000 et 20 000 Oe furent déterminées par l'extrapolation de la loi d'approche du fer, connue avec une grande certitude jusqu'à 10 000 Oe. L'aimantation du fer doux n'augmentant que de 0,26 $^0/_{00}$ entre 5 000 et 10 000 Oe, il eût fallu une précision de 0,1 à 0,2 $^0/_{00}$ dans la détermination directe des corrections, pour établir avec certitude la loi en $\frac{1}{11}$ du fer entre 10 000 et 20 000 Oe.

J'ai repris l'étude expérimentale directe des corrections à l'aide d'une petite bobine spécialement étudiée pour avoir un volume peu différent de celui des ellipsoïdes utilisés et une surface totale constante. Mes résultats confirment ceux de P. Weiss et R. Forrer : jusqu'à 12 000 Oe, j'ai retrouvé, pour le fer, la même loi d'approche. Pour des intensités supérieures à 12 000 Oe, et plus particulièrement pour des intensités proches de 20 000 Oe, je n'ai pu mesurer le moment de la bobine qu'à 3 millièmes près; de ce fait, j'ai, comme les auteurs précités, obtenu les corrections entre 12 000 et 20 000 Oe par extrapolation.

Cependant, les lois d'approche données dans ce travail peuvent être considérées comme exactes. En effet, il est improbable qu'il y ait, à partir de 12 000 Oe, un changement dans la loi d'approche du fer, alors que celui-ci est pratiquement saturé pour des champs faibles. De plus, les lois d'approche en $\frac{1}{11}$ ont été confirmées par Steinhaus et Gumlich [44] et par Steinhaus, Kussmann et Schoen [45]. Enfin, les alliages de manganèse ne sont pas aussi doux magnétiquement que le fer; en conséquence, il n'est pas nécessaire de connaître les corrections avec la précision exigée par le fer, pour établir les lois d'approche relatives à ces alliages.

CHAPITRE II.

ESSAI D'INTERPRÉTATION DU MOMENT FERROMAGNÉTIQUE (1).

I. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

54. **Le ferromagnétisme du manganèse.** — Deux conditions sont nécessaires pour qu'il y ait ferromagnétisme :

a. Existence d'un moment magnétique dans l'atome.
b. Interactions entre porteurs de moment assurant leur parallélisme.

Le moment atomique est lié à la présence d'une couche électronique intérieure incomplète, dans laquelle un moment peut apparaître grâce aux électrons à « spin » non compensé.

Les éléments ferromagnétiques appartiennent donc aux séries de transition de la classification périodique; en particulier dans la première série nous trouvons :

Cr. Mn, Fe, Co, Ni.

Fe, Co, Ni sont ferromagnétiques à l'état métallique, Cr et Mn ne le sont pas.

On peut se demander, en ce qui concerne le manganèse, si une seule des deux conditions ci-dessus n'est pas remplie, ou si elles ne sont satisfaites ni l'une ni l'autre.

Le manganèse, à l'état métallique, entre — 183° et + 600° C., a un paramagnétisme qui varie faiblement, mais d'une façon continue, avec la température, et, dans ses solutions solides étendues, on met en évidence une constante de Curie; il est donc probable qu'il possède un moment atomique, et que, seule, la condition *b* n'est pas satisfaite.

(1) Cf. les conférences faites par M. L. Néel à l'Institut Henri Poincaré (*Archives originales du Centre de Documentation*, n° 102).

Les interactions dépendent des distances entre les atomes magnétiques. M. R. Forrer [52] a pu ainsi dresser la liste des distances ferromagnétiques du fer et de ses composés. On a suggéré différentes représentations graphiques des propriétés magnétiques en fonction des distances entre atomes voisins magnétiques. Je reproduis (*fig.* 55) celle préconisée par

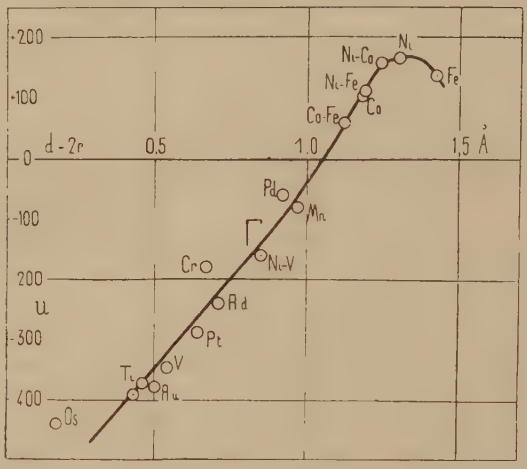

Fig. 55.

M. L. Néel [58] : la courbe Γ donne la variation de l'énergie d'interaction u, u étant le coefficient du champ moléculaire rapporté à un voisin, en fonction de $d - 2r$ (d, distance entre deux atomes voisins; r, rayon de la couche 3 d).

L'énergie positive correspond au ferromagnétisme et l'énergie négative, dont la théorie ne rend d'ailleurs que très imparfaitement compte, au paramagnétisme. La position du manganèse sur cette courbe est particulièrement intéressante; on voit que, si la distance entre ses atomes est augmentée, le ferromagnétisme peut apparaître. C'est bien ce qui a lieu dans les alliages qui ont fait l'objet de cette étude; pour tous ceux dont les réseaux sont connus, nous relevons des distances supérieures à 2,80 Å, alors que les atomes de manganèse γ sont seulement distants de 2,58 Å.

Nous ne tirerons pas, de la courbe Γ, de conclusions plus précises, en ce qui concerne les distances ferromagnétiques du manganèse, car cette courbe ne traduit probablement pas une loi rigoureuse.

55. **Moment à saturation et état électronique.** — Dans les métaux de transition de la famille du fer, la structure électronique est la suivante : des étages saturés de moment magnétique résultant nul : 1 s, 2 s, 2 p, 3 s, 3 p et deux étages incomplets : 3 d et 4 s.

L'étude magnétique du cuivre, pour lequel seule la couche $4s$ est incomplète, la couche $3d$ renfermant 10 électrons, conduit à un faible paramagnétisme indépendant de la température.

On peut admettre, en s'appuyant sur cet exemple et sur d'autres qui le confirment, que la part de l'étage s, dans l'aimantation totale des ferromagnétiques, est négligeable, même en supposant un couplage entre les étages d et s. Donc, seul l'étage d incomplet est à retenir dans l'interprétation des moments.

Un électron $3d$ possède un moment de spin égal à 1 magnéton de Bohr et un moment orbital. Comment peut-on distribuer les moments expérimentaux entre spins et orbites ?

L'étude des phénomènes gyromagnétiques permet de préciser la part du moment orbital dans le moment total. En effet, le rapport gyromagnétique $\rho \frac{e}{m}$ est égal à 1 pour le moment de spin et à 2 pour le moment orbital. L'excédent sur la valeur 1 mesure directement la part du moment orbital dans le moment total.

Quoique les désaccords expérimentaux sur la valeur du rapport gyromagnétique soient assez importants (les meilleures mesures donnent, en effet, pour le fer Armco 1,027 et 1,032, pour le fer Yensen 1,091, pour le nickel 1,032 et 1,052 et pour le cobalt 1,07 et 1,09), on voit que la part qui revient au moment orbital n'est de quelques pour cent du moment total : le moment orbital est presque entièrement bloqué.

Si l'atome contient n électrons $3d$, le moment résultant dû aux spins doit prendre la valeur maximum compatible avec le principe d'exclusion de Pauli, soit :

$$(10 - n)\mu_B.$$

Nous arrivons donc à la conclusion que : *le moment à saturation, défalcation faite du faible moment orbital, et, en supposant un parallélisme complet des moments, devrait s'exprimer par un nombre entier de magnétons de Bohr.*

Sans hypothèses supplémentaires, cette théorie ne peut donc rendre compte de mes résultats expérimentaux. Dans la suite, je vais étudier les valeurs des moments à saturation que j'ai déterminés, et tenter de les interpréter.

II. — INTERPRÉTATION DES MOMENTS A SATURATION DES COMBINAISONS MnAs, MnSb, MnBi.

Les moments de MnAs, MnSb, MnBi, sont intéressants à comparer, car :

a. Ces trois composés définis cristallisent dans le même système hexagonal, du type NiAs, mais avec des paramètres différents.

b. As, Sb, Bi appartiennent au groupe V du Tableau périodique des éléments, avec cinq électrons de valence répartis de la façon suivante :

As.	Sb.	Bi.
$4s : 2$	$5s : 2$	$6s : 2$
$4p : 3$	$5p : 3$	$6p : 3$

56. **Relation entre les distances atomiques et le ferromagnétisme.** — Dans ce réseau (*fig.* 56), chaque atome de manganèse a deux espèces de voisins : ceux qui sont placés suivant une chaîne linéaire, au

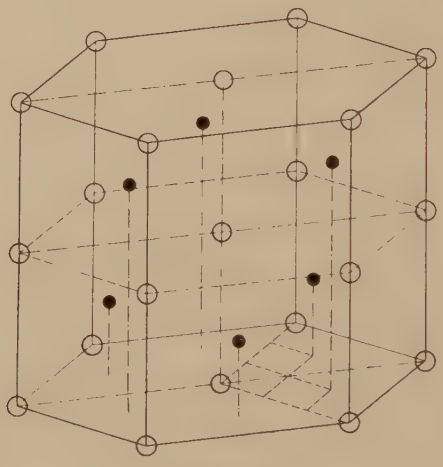

Fig. 56.

nombre de 2, et ceux, au nombre de 6, qui sont disposés dans un plan parallèle au plan (0001).

Les distances entre atomes de manganèse disposés suivant une chaîne linéaire sont respectivement :

pour MnAs	$d = 2,84$ Å
» MnSb	2,89
» MnBi	3,02

et les distances entre un atome et ses voisins du plan de base sont de même :

pour MnAs..... $d_1 = 3{,}71$ Å
» MnSb..... 4,12
» MnBi..... 4,30

Les distances entre atomes de manganèse du composé ferromagnétique Mn^2Sb étant égales à 2,88 Å, on est conduit à admettre que les distances suivant les chaînes linéaires donnent lieu à des interactions positives provoquant le ferromagnétisme. Entre atomes de manganèse des plans de base, par contre, les interactions doivent être faibles; en effet, celles-ci, étant liées aux fonctions d'onde, décroissent exponentiellement avec la distance. Nous n'envisagerons donc, comme seule distance « efficace », que celle des chaînes linéaires.

La contraction anisotrope du réseau de MnAs, qui s'accompagne de la disparition de l'aimantation spontanée, n'infirme pas cette hypothèse, bien que la distance suivant les chaînes linéaires ne soit pas modifiée et que, seule, la grande distance du plan de base subisse une contraction; nous verrons, en effet, que la disparition de l'aimantation spontanée n'est pas due à la contraction du paramètre a.

Nous avons vu que les moments à saturation sont :

$$n_{MnBi} = 3{,}52\ \mu_B,$$
$$n_{MnSb} = 3{,}53\ \mu_B,$$
$$n_{MnAs} = 3{,}40\ \mu_B.$$

Pour tenter un essai d'interprétation de ces moments à saturation, j'étudierai successivement la variation thermique de l'aimantation spontanée, la constante de Curie, les moments à saturation déduits des mesures paramagnétiques, et les règles de Hume-Rothery appliquées à ces alliages.

57. **Variation thermique de l'aimantation spontanée.** — J'ai porté, sur un même graphique (*fig.* 57), en traits pleins, les courbes expérimentales $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = f\left(\frac{T}{\theta}\right)$ relatives à MnAs et MnSb. Les résultats numériques sont consignés au Tableau XXVI; je rappelle que σ_s représente l'aimantation spontanée à la température T et que θ désigne, d'après M. L. Néel [48], le point de Curie paramagnétique. C'est, en effet, au point de Curie paramagnétique que disparaîtrait l'aimantation spontanée en l'absence de fluctuations.

En donnant au moment cinétique j les valeurs ∞, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, j'ai tracé, à l'aide des formules $\frac{\sigma}{\sigma_0} = \mathrm{L}j(a)$ (1) les courbes théoriques $\frac{\sigma}{\sigma_0} = f\left(\frac{\mathrm{T}}{\theta}\right)$ représentées en tirets sur la figure 57.

Le point de Curie paramagnétique de Mn Sb, $\theta = 335°$ C, a été déterminé par Mlle Serres (2). Les extrapolations nécessaires pour obtenir les aimantations spontanées n'offrent pas de difficultés.

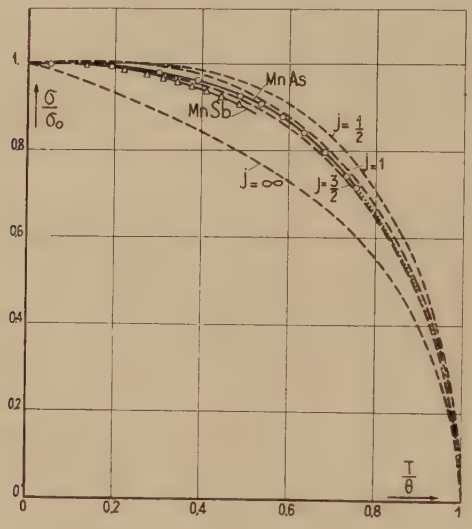

Fig. 57.

J'ai adopté θ Mn As = 137° C, température obtenue par extrapolation de la courbe $\sigma_s^2 = f(\mathrm{T})$ (*fig.* 47).

Mlle Serres a trouvé $\theta = 10°$ C pour le point de Curie paramagnétique de Mn As, mais le réseau paramagnétique est différent du réseau ferromagnétique ; ce résultat n'infirme donc pas les raisons que l'on a, d'adopter, pour θ, le point de Curie paramagnétique plutôt que le point de Curie ferromagnétique.

En ce qui concerne MnBi, l'extrapolation lointaine pour obtenir θ est incertaine, nous avons $\theta = 360°$ C. En construisant la courbe $\sigma_s^2 = f(\mathrm{T})$,

---

(1) Pour la méthode de calcul, consulter, par exemple, *Ferromagnetismus* de R Becker et W. Döring, Berlin, Julius Springer, 1939.

(2) Je dois à l'obligeance de Mlle Serres les données paramagnétiques des combinaisons MnSb, Mn^2Sb, MnAs, MnSn, Mn^2Sn. Ces résultats sont inédits. Ils ont été obtenus sur des échantillons qui m'ont servi aux études ferromagnétiques.

il m'a, néanmoins, été possible de constater que θ est peu différent de 360° C. En adoptant $\theta = 370°$ C, la courbe $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = f\left(\frac{T}{\theta}\right)$ de MnBi est confondue avec celle relative à MnSb.

L'observation de la figure 57 permet de retenir, comme hypothèse la plus probable,

$$j = \frac{3}{2}.$$

TABLEAU XXVI.

Mn As.		Mn Sb.	
$\frac{T}{\theta}$.	$\frac{\sigma_s}{\sigma_0}$.	$\frac{T}{\theta}$.	$\frac{\sigma_s}{\sigma_0}$.
0,005.....	0,995	0,035.....	0,999
0,189.....	0,993	0,132.....	0,995
0,390.....	0,962	0,170.....	0,991
0,488.....	0,930	0,221.....	0,985
0,536.....	0,907	0,272.....	0,976
0,585.....	0,877	0,307.....	0,969
0,683.....	0,797	0,341.....	0,959
0,732.....	0,730	0,375.....	0,949
0,756.....	0,675	0,409.....	0,937
0,768.....	0,648	0,443.....	0,925
		0,477.....	0,910

58. **Constante de Curie.** — On établit facilement la formule (1) :

$$C = \sigma_{at} \frac{2}{3} (j+1) \frac{\mu_B}{k}.$$

De cette égalité, on peut tirer la valeur de j connaissant C et σ.

Les constantes de Curie des composés MnSb et MnAs, déterminés par Mlle Serres, sont égales à :

$$C_{MnSb} = 2,085.$$
$$C_{MnAs} = 2,594.$$

d'où :

1° Pour MnSb, $j = 1,4$; la valeur théorique de j la plus proche est donc $\frac{3}{2}$.

2° Pour MnAs, $j = 1,8$; on peut retenir soit $j = \frac{3}{2}$, soit $j = 2$.

Mais, du fait qu'il y a pour MnAs, non un vrai point de Curie, mais un point de transformation, les valeurs de j correspondant à l'état para-

(1) Voir *Ferromagnetismus* de R. BECKER et W. DÖRING.

magnétique et à l'état ferromagnétique ne sont pas nécessairement les mêmes.

Nous pouvons établir la valeur théorique de la constante de Curie d'une autre manière :

D'après la théorie classique, pour n atomes de moment μ,

$$C = \frac{n\mu^2}{3k}.$$

En tenant compte des règles de la Mécanique quantique, remplaçons μ^2 par :

$$g^2 j(j+1)\mu_B^2.$$

d'où, avec $g = 2$,

$$C = \frac{n\mu^2}{3k} 4j(j+1).$$

Dans cette formule, μ est la valeur de l'aimantation à saturation de l'atome de manganèse, exprimée en μ_B, et n le nombre de porteurs de moment cinétique j $\left(\text{par exemple } n = \frac{3,53}{3} = 1,18 \text{ pour } j = \frac{3}{2}\right)$.

En faisant successivement $j = \frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, nous obtenons les valeurs suivantes de la constante de Curie de MnSb :

j	$\frac{1}{2}$.	1.	$\frac{3}{2}$.
$C_{calculé}$	1,327	1,765	2,200

On trouve encore, comme valeur la plus probable de j :

$$j = \frac{3}{2}.$$

59. **Moment magnétique déduit des données paramagnétiques.** - Le moment μ d'un porteur paramagnétique dépend de son état électronique défini par les nombres quantiques J, L, S.

Dans le cas d'un couplage L — S fort, on a, comme expression de μ^2 :

$$\mu^2 = g^2 J(J+1)\mu_B^2$$

et, dans le cas d'un couplage faible :

$$\mu^2 = [L(L+1) + 4S(S+1)]\mu_B^2.$$

Enfin, si le spin seul contribue au moment du porteur, le moment orbital étant partiellement ou totalement bloqué :

$$\mu^2 = 4S(S+1)\mu_B^2.$$

Stoner [49] et Van Vleck [50] ont calculé, pour différents états électroniques, la valeur du moment en utilisant successivement l'hypothèse d'un couplage L — S faible et celle de l'orbite bloquée.

Comme $\mu = 2{,}84\sqrt{C}$, on trouve, pour les combinaisons Mn Sb et Mn As, d'après les valeurs expérimentales des constantes de Curie :

$$\mu_{Mn\,Sb} = 4{,}10\ \mu_B.$$
$$\mu_{Mn\,As} = 4{,}57\ \mu_B.$$

La comparaison de ces résultats avec les valeurs théoriques de Stoner et Van Vleck montre que l'état électronique probable de l'atome de manganèse est l'état $3\,d^7$; à l'état $3\,d^6$ correspondraient des moments plus élevés et à l'état $3\,d^8$ des moments plus faibles. En effet, les états $3\,d^6$, $3\,d^7$, $3\,d^8$ donnent respectivement des moments en μ_B compris entre 4,9 5,5; 3,9-5,2; 2,8 4,5.

60. **Règle de Hume-Rothery**. — D'après Hume-Rothery [51], certaines structures d'alliages peuvent être caractérisées par une valeur simple du rapport $\frac{e}{a}$ entre le nombre des électrons de valence et le nombre des atomes.

Ainsi, pour le cube centré, on met en évidence la fraction $\frac{3}{2}$, pour une structure hexagonale compacte la fraction $\frac{7}{4}$, etc.

La structure nickel-arsenic, à laquelle appartiennent Mn Bi, Mn Sb, Mn As, se retrouve dans de nombreux composés du chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre avec le soufre, sélénium, tellure, arsenic, antimoine, bismuth.

Le réseau de base Ni-As$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ est caractérisé par le rapport $\frac{e}{a} = \frac{5}{2}$; on trouve aussi cette valeur du rapport pour les combinaisons Co-Sb$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Ni-Sb$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Au-Sn$^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Cr-Sb$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Pd-Sb$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Pt-Bi$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Pt-Sb$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Nous écrirons par analogie : Mn As$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Mn Sb$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Mn Bi$^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$. La conservation de ce rapport conduit donc à admettre la configuration $3\,d^7$ pour l'atome de manganèse.

61. **Conclusions**. — On peut interpréter le moment à saturation et la constante de Curie en admettant 1,18 porteur par atome de manganèse, avec, pour chaque porteur, un moment de $3\,\mu_B$, alors que les règles de Hume-Rothery font prévoir 1 porteur à $3\,\mu_B$ par atome.

Mais rien ne permettant d'envisager plus de porteurs que d'atomes de manganèse, il est plus légitime d'admettre que ces derniers possèdent un moment supérieur à $3\,\mu_B$.

Pour tenter une explication de la partie excédentaire du moment, nous allons envisager diverses hypothèses.

62. **Différentes hypothèses possibles.**

Première hypothèse. — On peut concevoir un mélange d'ions dans des états différents, l'un de ces états étant nécessairement $3d^7$ et l'autre état $3d^6$, $4s$ ou $3d^5$, $4s^2$.

M. Néel [48], a justifié les valeurs des moments à saturation fractionnaires du nickel et du cobalt par un mélange d'ions en équilibre dans un gaz plus ou moins dégénéré d'électrons $4s$. L'idée essentielle de cette théorie est que les proportions des deux sortes d'ions sont telles que la concentration des électrons $4s$ reste constante. Cette hypothèse a reçu une importante confirmation en permettant d'interpréter la variation du moment à saturation des solutions solides du nickel.

Il n'existe pas de solution solide d'un corps non ferromagnétique dans les composés MnBi, MnAs, MnSb, qui nous permettrait de savoir, par l'étude de la « pente », si l'atome de manganèse existe dans deux états (la « pente » caractérise la variation du moment en fonction du titre). Nous disposons seulement de solutions solides de manganèse dans MnSb et MnAs, et, dans ces conditions, la « pente » fournit des indications sur l'atome de manganèse entrant en solution, sans apporter de preuves de l'existence ou de la non existence d'un mélange d'ions.

Nous ne pouvons donc rejeter, d'une façon absolue, l'hypothèse du mélange d'ions, mais cette hypothèse n'est appuyée par aucune donnée expérimentale.

Deuxième hypothèse. — La bande $3d$ de l'atome de manganèse contient 3,53 trous positifs.

Mott [53] a montré que, pour le nickel, les bandes d'énergie relatives aux fonctions d'onde $3d$ et $4s$ se recouvrent partiellement, c'est-à-dire que, pour une énergie donnée, on trouve des électrons dans les deux états $3d$ et $4s$. Slater [54] a calculé que la bande $3d$ du nickel contient environ 0,6 électron à spin non compensé, dénommé « trou positif » et la bande $4s$, 0,6 électron. Farineau [55] a confirmé expérimentalement ces prévisions par l'étude de la bande d'émission L du nickel. En admettant que la bande $4s$ ait la même limite supérieure que la bande $3d$ et une largeur plus grande, il a pu calculer, en partant de la formule de Schrödinger intégrée par la méthode dite par « approximation des électrons libres », que la bande $4s$ contenait 0,58 électron.

Ainsi, le nombre de « trous positifs » de la bande $3d$ donnerait directement la saturation absolue en magnétons de Bohr. Mais les données expérimentales sur la bande d'émission du manganèse, qui nous permettraient de retenir ou de rejeter cette deuxième hypothèse, manquent.

On peut toutefois se proposer de chercher quelle serait la distribution des électrons dans les bandes $3d$ et $4s$.

Le problème ainsi posé est indéterminé, car nous ne connaissons que le nombre total d'électrons à répartir et le nombre de trous positifs. Pour lever cette indétermination, nous envisagerons successivement :

a. que l'une des deux bandes à spins opposés est complètement remplie;
b. que le nombre d'électrons 4 *s* est égal à 0,6.

Ces deux hypothèses ne sont pas complètement arbitraires car, d'une part, la discussion précédente nous a conduit à l'état $3\,d^7$ donc au maximum d'électrons $3\,d$ et, d'autre part, le nombre d'électrons $4\,s$, qui est égal à 0,6 dans le nickel, garde une densité voisine de 0,6 dans les alliages ferromagnétiques.

Le nombre total d'électrons à répartir étant de 7, nous obtenons le Tableau suivant :

Nombre d'électrons dans les bandes.				Trous positifs dans les bandes.		Différence.	Nombre d'électrons.
$3d+$.	$3d-$.	$4s+$.	$4s-$.	$3d+$.	$3d-$.		$3d$.
5	1,47	0,26	0,26	0	3,53	3,53	6,47
4,96	1,39	0,3	0,3	0,04	3,57	3,53	6,35

Le nombre d'électrons $3\,d$ serait au maximum de 6,47.

Les hypothèses (1) et (2) ne sont pas essentiellement différentes. En effet, les trous positifs peuvent circuler librement et, en particulier, passer d'un atome à l'autre. Comme, d'autre part, les ions $3\,d^7$ et $3\,d^6$ ou $3\,d^5$ n'occuperaient pas de position spéciale dans le réseau, on voit que ces deux hypothèses ne doivent pas présenter entre elles de différence très profonde, ainsi que l'a fait remarquer Mott [48].

Troisième hypothèse. — Les moments ne sont pas complètement orientés, il en résulte un déficit dans l'aimantation.

M. Néel [48] a interprété le moment à saturation fractionnaire du fer par un déficit de l'aimantation d'atomes à l'état $3\,d^7$. Ce déficit résulterait d'interactions négatives dues aux huit premiers voisins situés à une distance de 2,49 Å, alors que les interactions positives seraient liées aux six autres voisins plus éloignés, situés à une distance de 2,86 Å. Ce déficit donne une explication plausible de la variation de la saturation dans les solutions solides du fer.

Le manganèse, dans ses trois combinaisons MnAs, MnSb, MnBi, a bien deux espèces de « voisins », mais il faudrait admettre, pour justifier l'hypothèse du déficit dans l'aimantation, que, pour MnSb par exemple, la distance $d = 2{,}89$ Å conduise à des interactions négatives et la distance $d = 4{,}12$ Å à des interactions positives.

Nous avons déjà rejeté une telle hypothèse comme étant incompatible avec le ferromagnétisme de Mn^2Sb.

De plus, si nous retenions un déficit dans l'aimantation, la configuration électronique de l'atome de manganèse devrait être $3\,d^6$, $4\,s$ ou $3\,d^5$, $4\,s^2$. Or les règles de Hume-Rothery et les moments déduits de l'étude paramagnétique conduisent à l'état $3\,d^7$. Enfin, l'égalité des moments n'aurait pas eu lieu pour MnSb et MnBi si ceux-ci n'étaient pas complètement orientés, les interactions entre atomes de manganèse de ces deux composés étant différentes.

Il est donc peu probable que le moment fractionnaire soit dû à un déficit de l'aimantation.

Quatrième hypothèse. — La partie fractionnaire du moment, 0,5 magnéton de Bohr environ, doit être attribuée au moment orbital.

Aucun résultat expérimental ne confirme cette hypothèse, mais aucun n'est en contradiction avec elle; nous l'envisagerons donc comme possible.

Conclusion. — En l'absence de données expérimentales sur la bande d'émission du manganèse, et sur le rapport gyromagnétique d'une au moins des trois combinaisons, il ne semble pas que l'on puisse choisir, pour justifier le moment excédentaire, entre une portion de moment orbital ou une fraction d'atomes ionisés.

III. — INTERPRÉTATION DES MOMENTS A SATURATION DES SOLUTIONS SOLIDES DU MANGANÈSE DANS MnSb ET MnAs.

Les propriétés magnétiques des solutions solides de manganèse dans MnSb et MnAs sont caractérisées par une chute rapide du moment à saturation en fonction du titre, ainsi que du point de Curie dans le cas de MnSb.

Il est probable que les nouveaux atomes de manganèse prennent la place des atomes d'antimoine. Dans ces conditions, le système magnétique chaîne linéaire est perturbé; en effet, chaque nouvel atome de manganèse entrant en solution possède alors six « voisins » dans deux plans différents à des distances :

pour MnSb ..... $d = 2,78$ Å
» MnAs..... $2,75$

Pour justifier une baisse aussi rapide du moment à saturation nous retiendrons deux hypothèses :

a. Une première interprétation peut être donnée en supposant que le moment du nouvel atome de manganèse s'oriente antiparallèlement aux moments des atomes de manganèse du composé défini.

Mais il ne suffit pas de supposer une orientation antiparallèle, il faut encore que l'atome de manganèse introduit ait la configuration $3\,d^5$, $4\,s^2$, car l'extrapolation de la droite $n = f(\tau)$ donne un moment nul pour un alliage de titre atomique $\tau = 68$ % environ, ce qui conduit à un moment compris entre 5 et 6 magnétons de Bohr pour l'atome de manganèse entrant en solution. Nous aurions donc, en équilibre, des atomes neutres $3d^7$ et des ions $3\,d^5$, $4\,s^2$, les électrons s appartenant au collectif d'électrons. Cet équilibre s'établirait dans le sens qui maintient constante la densité des électrons s.

Si les propriétés magnétiques conduisent à adopter une disposition antiparallèle des moments, cette disposition est aussi en accord avec la figure 60 qui fait prévoir des interactions négatives pour des distances inférieures à 2,81 Å.

b. Une deuxième hypothèse peut être envisagée. L'antimoine céderait les électrons nécessaires pour compléter la couche $3\,d$ du manganèse, ou bien le manganèse perdrait ses électrons $3\,d$ au bénéfice du collectif d'électrons, pour tendre vers une couche $3\,d$ vide.

L'hypothèse d'électrons cédés par le manganèse ne peut être retenue, le moment atomique décroissant continuellement quand le titre en

manganèse augmente; si cette supposition était exacte, on devrait observer, au contraire, une augmentation du moment.

L'hypothèse d'électrons cédés par l'antimoine est en désaccord avec les observations faites sur la constance de la densité des électrons 4 *s* dans les ferromagnétiques, et cette constance permet une bonne explication des propriétés magnétiques des solutions solides du manganèse dans les composés MnAs, MnSb et Mn^2Sb.

Une étude de l'état paramagnétique et des mesures de résistivité permettront de choisir entre les hypothèses *a* et *b* : la première paraissant la plus vraisemblable.

IV. — INTERPRÉTATION DU MOMENT A SATURATION DU COMPOSÉ DÉFINI Mn^2Sb.

Nous avons trouvé le moment à saturation de Mn^2Sb égal à 0,936 μ_B, en supposant que tous les atomes de manganèse contribuaient au ferromagnétisme. Une étude plus approfondie de la distribution de ces atomes dans le réseau va nous montrer qu'il n'en est probablement pas ainsi.

Je désignerai par Mn_I les atomes de manganèse du plan (0 0 1) (*fig.* 58), pour les distinguer des Mn_{II}, non situés dans le plan de base. Chaque

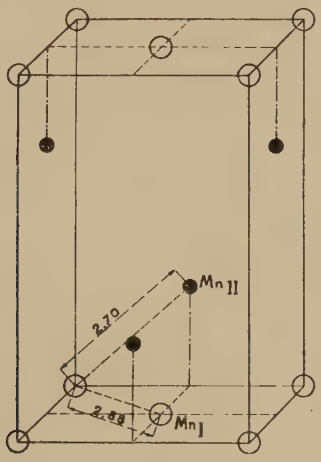

Fig. 58.

atome Mn_I possède quatre « voisins » Mn_I à une distance $d_1 = 2{,}88$ Å, et quatre autres « voisins » Mn_{II}, situés à une distance $d_2 = 2{,}70$ Å. Les Mn_{II} qui sont disposés dans deux plans équidistants du plan de base ne possèdent que quatre proches « voisins », les Mn_I, situés à $d_2 = 2{,}70$ Å.

La distance de 2,70 Å, d'après les résultats obtenus avec les solutions solides de Mn dans MnSb et MnAs, et, d'après la courbe (*fig.* 60), conduit à des interactions négatives. En retenant cette hypothèse, seuls les atomes Mn_I, contenus dans le plan (0 0 1) sont soumis à des interactions positives entraînant le ferromagnétisme, et, dans ces conditions, nous devons rapporter le moment à un atome seulement de manganèse; soit, pour cet atome, un moment à saturation de 1,87 μ_B.

Pour mieux préciser les caractères ferromagnétiques de cette combinaison, j'ai tracé la courbe $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = f\left(\frac{T}{0}\right)$ (*fig.* 59). Cette courbe ne peut être

rattachée ni à celle déduite des théories quantiques, ni à celle correspondant à $j = \infty$; la baisse de l'aimantation spontanée est anormalement rapide quand la température croît. Cette étude m'a, en outre, permis de vérifier que les aimantations spontanées sont bien les mêmes, à une même température, suivant les différents axes du cristal.

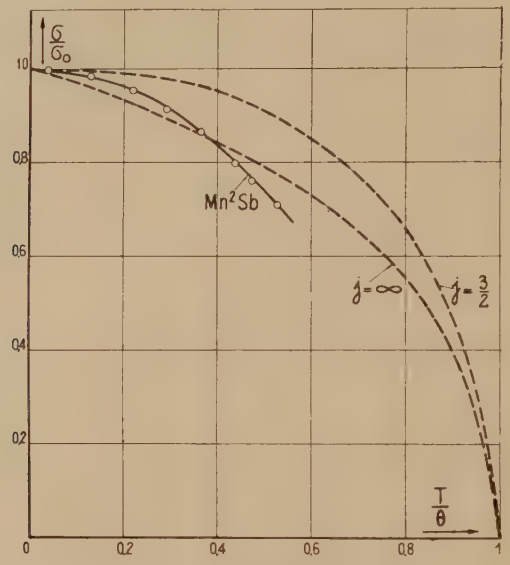

Fig. 50.

On peut ajouter aux observations ci-dessus l'étude paramagnétique au-dessus du point de Curie faite par Mlle Serres et qui donne, pour $\frac{1}{\chi} = f(T)$, non pas une droite, mais une courbe dont la concavité est tournée vers l'axe des températures.

Pour interpréter ces faits, j'envisage l'hypothèse suivante : les atomes Mn_I sont dans l'état $3\,d^5$, $4\,s^2$ et les atomes Mn_{II} sont un mélange d'états $3\,d^5$, $4\,s^2$ et $3\,d^7$. En effet, avec la disposition antiparallèle justifiée des Mn_I et des Mn_{II}, si tous les Mn_{II} se trouvaient dans l'état $3\,d^7$, le moment résultant serait au moins égal à deux magnétons de Bohr alors qu'il n'est que de 1,87 μ_B; le déficit peut être expliqué en admettant que tous les atomes Mn_{II} ne sont pas dans l'état $3\,d^7$ et qu'une fraction existe à l'état $3\,d^5$. Du point de vue paramagnétisme, la courbure du graphique $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ résulterait ainsi tout naturellement du fait que Mn^2Sb contient deux atomes de manganèse différents pour lesquels les valeurs du moment et du champ moléculaire sont aussi différentes.

La conclusion ci-dessus, à laquelle nous aboutissons, permet également d'interpréter la courbe $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = f\left(\frac{T}{\theta}\right)$ par l'hypothèse supplémentaire suivante : le rapport des atomes Mn_{II} à l'état $3\,d^5,\ 4\,s^2$, au nombre total des atomes Mn_{II} dépend de la température; le mélange d'états $3\,d^5,\ 4\,s^2$ et $3\,d^7$ s'enrichit en $3\,d^7$ quand la température s'abaisse. Tout se passe, en somme, comme si des électrons appartenant aux atomes Mn_{II} étaient libérés quand la température s'élève.

Cette hypothèse a déjà été émise par M. Foëx [56], dans une étude sur les propriétés magnétiques et l'état d'ionisation des atomes; cet auteur, pour donner une explication des propriétés paramagnétiques du composé Mn Si, conclut à une libération progressive probable des électrons quand la température s'élève.

Ces hypothèses sont-elles énergétiquement possibles ? Nous nous trouvons en présence de deux actions antagonistes :

a. L'état fondamental ^6S de l'atome libre de manganèse est probablement favorisé au passage à l'état solide, car les autres niveaux sont situés à plus de 2 eV. Cette grande stabilité de l'état $3\,d^5,\ 4\,s^2$ conduirait à n'envisager que cette seule configuration pour tous les atomes de manganèse.

b. Les règles empiriques de Hume-Rothery, dont l'interprétation théorique a été donnée en utilisant les propriétés énergétiques du gaz d'électrons, ont montré que l'existence de certaines phases était liée à une concentration bien déterminée des électrons de valence, c'est ainsi que nous avons mis en évidence l'état $3\,d^7$ dans les composés définis hexagonaux. La concentration des électrons de valence dans Mn^2Sb, en considérant seulement les atomes d'antimoine, étant supérieure à 1,5, les règles de Hume-Rothery font prévoir la formation d'états $3\,d^7$.

Par cette double action, le mélange d'état $3\,d^5$ et $3\,d^7$ peut ainsi se concevoir dans Mn^2Sb.

Nous avons mis en évidence un mélange semblable dans les solutions solides de manganèse dans Mn Sb, alors que, dans la combinaison Mn Sb, en raison de la forte concentration des électrons de valence qui atteint 2,5, tous les atomes de manganèse sont dans l'état $3\,d^7$.

Les hypothèses, auxquelles conduit l'application des règles de Hume-Rothery, sont donc en bon accord avec celles déduites des propriétés magnétiques.

CHAPITRE III.

63. **Relation entre les points de Curie et les interactions.** — Je me propose d'étudier, sur les trois composés MnAs, MnSb et MnBi, le rapport entre les interactions et les points de Curie.

Les interactions dépendent à la fois du nombre des atomes « voisins » et de la distance entre ces atomes, ou, mieux, entre leurs couches magnétiques. Ici le problème est simplifié puisque ces trois combinaisons, cristallisant dans le même réseau, possèdent le même nombre de « voisins », et que les rayons des atomes de manganèse sont identiques.

En valeur relative, les interactions ne dépendent donc que de la distance absolue entre les « voisins ».

J'ai représenté (*fig.* 60), la courbe $\theta = f(d)$ afin de montrer comment varient les points de Curie en fonction de la distance « efficace » d, et, partant, des interactions.

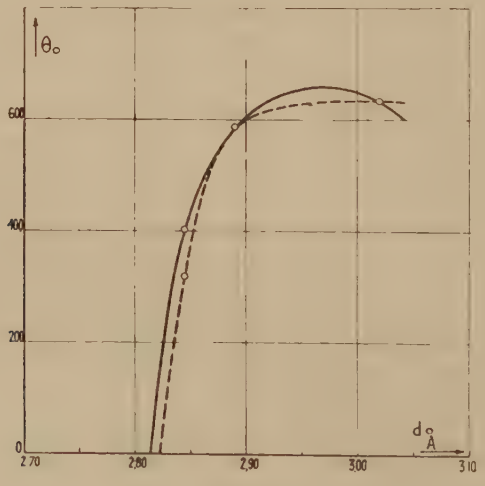

Fig. 60.

La seule difficulté vient des valeurs à adopter comme températures des points de Curie. Nous avons vu, en effet, que, pour MnAs et MnBi, les températures de disparition de l'aimantation spontanée semblent

plutôt correspondre à un point de transformation qu'à un point de Curie classique.

Je donne, dans le Tableau ci-dessous, les deux valeurs représentant, l'une la température de perte de l'aimantation spontanée, et l'autre la température du point de Curie déterminé par extrapolation.

Dans le cas de MnBi ces températures sont très proches l'une de l'autre.

Composés définis.	Températures de disparition de l'aimantation spontanée.		Points de Curie.		Distances entre « voisins ».
MnAs.....	45° C	318° K	130° C	403° K	2,84 Å
MnSb.....	314	587	314	587	2,89
MnBi.....	360	633	370	643	3,02

On voit que l'incertitude sur MnAs n'a pas une grosse répercussion sur la forme de la courbe. Par contre, celle-ci est incertaine entre MnSb et MnBi. On peut en effet admettre, au point correspondant à MnBi, une tangente à coefficient angulaire négatif ou sensiblement nul. J'ai reproduit les deux tracés possibles sur la figure 60, mais, de par la forme générale de la courbe, il semble préférable d'adopter le tracé avec maximum.

Des études dilatométriques et aux rayons X sont actuellement en cours, afin de préciser la forme de la courbe.

64. **De la disparition de l'aimantation spontanée de** MnAs. — Envisageons les différentes hypothèses permettant d'expliquer la disparition de l'aimantation spontanée de MnAs.

1° Point de Curie. — L'irréversibilité de la température de disparition de l'aimantation spontanée et les discontinuités relevées dans les courbes de l'aimantation spontanée, de la résistance et de la dilatation en fonction de la température, les accidents sur la courbe $f(\theta, t) = 0$, nous ont montré que nous nous trouvions en face d'un phénomène différent de celui observé jusqu'à présent sur les ferromagnétiques comme le fer et le nickel. Pour cette raison, nous avons retenu l'hypothèse d'un point de transformation, plutôt que celle d'un point de Curie classique.

Mais la figure 60 montre que la disparition brusque de l'aimantation spontanée peut s'accompagner d'une contraction, puisque, à une dilatation de la maille correspond un point de Curie plus élevé. Il se pourrait donc que, même si l'on ne retient pas l'hypothèse du point de Curie classique, la contraction du réseau soit la conséquence de la brusque disparition de l'aimantation spontanée.

2° Point de transformation.

a. Passage de l'ordre au désordre. — Les diagrammes X exécutés au-dessous et au-dessus de 45° C n'ont pas fait apparaître de raies de surstructure; de plus, les anomalies relevées sur les différentes courbes ne s'étagent que sur deux degrés environ. Pour ces raisons, nous ne retiendrons pas l'hypothèse du passage de l'ordre au désordre.

b. Transformation polymorphique. — L'hypothèse la plus simple consisterait à expliquer la fin du ferromagnétisme par la contraction anisotrope du réseau, toutes choses égales par ailleurs; mais Mn^2Sb est ferromagnétique avec des distances inférieures à la valeur du paramètre a, même contracté, et, comme le paramètre c ne se contracte pas, cette hypothèse ne peut être retenue. On aboutit à la même conclusion en interprétant la disparition du ferromagnétisme de MnBi.

Si la contraction de la maille n'est pas la cause de la disparition de l'aimantation spontanée, nous sommes amenés à rechercher la fin du ferromagnétisme, non plus dans l'établissement d'interactions négatives, mais dans un nouvel arrangement dans les bandes.

Toutes les discontinuités observées peuvent s'expliquer ainsi, mais c'est, en particulier, la courbe de résistance (*fig.* 50) qui fournit les arguments les plus probants à cette manière de voir. Au point de transformation, la résistance passe de R à la valeur 4R environ. Une augmentation aussi brusque trouve une explication plausible dans une diminution de la densité des électrons *s*.

Pour expliquer la perte de l'aimantation spontanée, et en accord avec les anomalies relevées, on peut, par exemple, concevoir que la couche $3d$ passe de l'état $3d^7$ à l'état $3d^{10}$. Mais cette hypothèse n'est pas sans soulever de grandes difficultés, car l'ion manganèse deviendrait Mn^{--}; de plus, la constante de Curie nous a conduit à l'état probable $3d^7$ au-dessus de 130° C.

Il est vrai que, entre 45° C et 126° C, M^lle^ Serres a constaté que χ est irrégulier et varie avec le champ. Si l'on ajoute à cette observation le fait que la résistance diminue après la discontinuité (*fig.* 50), on peut envisager une libération progressive des électrons $3d$ de façon à retrouver l'état $3d^7$ à 126°.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1° J'ai préparé, à l'état de grande pureté, le manganèse, l'arsenic et, par un procédé nouveau, les alliages binaires de manganèse. Ce dernier procédé m'a permis l'obtention d'alliages dont la composition est connue avec une incertitude souvent inférieure au millième et, en évitant toute trace d'oxydation et toute incorporation d'impuretés nouvelles.

2° J'ai effectué, d'une façon systématique, des mesures d'aimantation à 20° K, ce qui m'a permis de préciser les lois d'approche et les propriétés magnétocristallines jusqu'à 0° K.

3° Par l'étude des alliages manganèse-bismuth :

a. J'ai caractérisé le composé défini MnBi et j'ai montré que le diagramme des alliages manganèse-bismuth est formé par des mélanges de manganèse ou de bismuth avec le composé ferromagnétique MnBi.

b. J'ai obtenu MnBi en cristaux orientés et j'ai effectué des mesures d'aimantation suivant l'axe sénaire et suivant une direction perpendiculaire à cet axe; j'ai pu ainsi tracer la courbe K = (T). Les lois d'approche ont donné comme moment à saturation $n = 3{,}52 \pm 0{,}017\ \mu_B$. La disparition de l'aimantation spontanée est irréversible $360° \pm 1°$ et $340° \pm 1°$ et correspond très probablement à un point de transformation.

c. Un phénomène nouveau a été découvert et étudié : c'est la variation du champ coercitif et du magnétisme rémanent de la poudre de MnBi, en fonction de la grosseur des grains, de la température et des axes cristallins. Cette étude a montré la dépendance du champ coercitif et de l'énergie magnétocristalline.

4° L'étude des alliages manganèse-antimoine conduit aux résultats énumérés ci-dessous :

a. Seuls existent les composés ferromagnétiques MnSb et Mn^2Sb; l'alliage de composition Mn^3Sb^2 est un mélange. J'ai pu tracer le diagramme

des manganèse-antimoine en utilisant uniquement les données ferromagnétiques. Cet exemple, entre autres, montre bien les possibilités qu'offrent les études magnétiques pour la détermination des diverses phases dans les alliages.

b. J'ai obtenu Mn^2Sb en monocristaux, le réseau en est quadratique; seuls avaient été étudiés jusqu'ici les ferromagnétiques appartenant aux systèmes cubiques et hexagonaux. J'ai effectué les mesures d'aimantation suivant les axes quaternaire et binaire et j'ai tracé la courbe K = (T). J'ai montré aussi quelle était la symétrie magnétique en fonction de la température. Les lois d'approche ont donné un moment à saturation de 0,936 ± 0,002 μ_B; le point de Curie réversible est à 277° C ± 1°.

c. J'ai exécuté des mesures d'aimantation sur de la poudre de MnSb dont l'orientation est probablement totale. L'énergie magnétocristalline est indépendante de la température. Le moment à saturation est de 3,53 ± 0,007 μ_B et le point de Curie est à 314° C ± 1°.

5° L'étude des alliages manganèse-arsenic permet de citer les résultats principaux suivants :

a. J'ai mis en évidence que les combinaisons ferromagnétiques étaient : MnAs, $Mn^{29}As^{21}$ ou Mn^4As^3, Mn^3As^2; la combinaison Mn^2As marque la limite des alliages ferromagnétiques. J'ai tracé le diagramme des alliages manganèse-arsenic, depuis l'arsenic jusqu'à la combinaison Mn^2As, en utilisant les renseignements fournis par les rayons X et les mesures magnétiques.

b. La disparition de l'aimantation spontanée de la combinaison MnAs est irréversible (45° C-34° C); des recherches faites aux rayons X, les courbes tracées : $\sigma_s = f(T)$, $f(0, t) = o$, $R = f(T)$ permettent de supposer qu'il s'agit d'un point de transformation.

c. Les moments à saturation et les points de Curie des combinaisons MnAs, $Mn^{29}As^{21}$, Mn^3As^2 sont les suivants :

	Moments à saturation en μ_B.	Points de Curie en °C.
MnAs.....	3,40 ± 0,02	45 ± 0,5 ; 34 ± 0,5
$Mn^{29}As^{21}$.....	0,60 ± 0,01	— 147 ± 1
Mn^3As^2.....	0,46 ± 0,07	12 ± 1

6° Étude des alliages manganèse-étain et principaux résultats :

a. Les résultats obtenus avec les rayons X, les moments à saturation, les points de Curie, la métallographie, m'ont permis de tracer le diagramme des manganèse-étain jusqu'à la combinaison Mn^4Sn qui n'est plus ferromagnétique.

b. Les moments à saturation et les points de Curie sont donnés au Tableau ci-dessous :

	Moments à saturation en μ_B.	Points de Curie en °C.
MnSn.....	$1,23 \pm 0,01$	-11 ± 1
$Mn^{16}Sn^{9}$.....	$1,59 \pm 0,01$	< -11
$Mn^{2}Sn$.....	$1,32 \pm 0,01$	< -11

7° J'ai établi, entre 20° K et la température ordinaire, la loi d'approche empirique :

$$\sigma_T = \sigma_0 (1 - BT^2 - Ce^{-\gamma T^2})$$

et j'ai précisé le domaine d'application de la loi en T^2.

8° J'ai obtenu des lois d'approche en fonction du champ de la forme :

$$\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{a}{H}\right)$$

et aussi de la forme :

$$\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{b}{H^2}\right).$$

9° Le moment des atomes de manganèse, dans les alliages que j'ai étudiés, ne se traduit ni par un nombre entier de magnétons de Weiss, ni par un nombre entier de magnétons de Bohr. On peut attribuer, en ce qui concerne MnAs, MnSb, MnBi, la partie excédentaire du moment, soit à une portion de moment orbital, soit à une fraction d'atomes de manganèse ionisés, mais, il ne paraît pas actuellement possible de choisir entre ces deux hypothèses.

10° Les discussions des moments à saturation et des points de Curie m'ont conduit à admettre :

a. que le moment de l'atome de manganèse est variable et qu'il dépend de son état d'ionisation;

b. que la nature des atomes voisins, autres que le manganèse, n'a pas d'influence sur le moment à saturation, si ce n'est par l'action indirecte de la densité des électrons libres;

c. que les distances entre voisins magnétiques, pour un état d'ionisation donné, peuvent varier dans des limites assez étendues sans que le moment soit modifié, à condition que les interactions restent suffisantes pour orienter complètement les moments;

d. que les distances efficaces entre voisins ont, par contre, une grande influence sur la température du point de Curie;

e. que la configuration électronique de la courbe $3d$ dépend de la densité des électrons libres;

f. qu'il peut coexister des ions de configuration électronique différente et que leur équilibre peut dépendre de la température.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] P. Weiss et R. Forrer, *Ann. de Phys.*, 12, 1929, p. 279.
[2] F. Bloch, *Zeits. f. Phys.*, 61, 1930, p. 206.
[3] M. Fallot, *Ann. de Phys.*, 6, 1936, p. 206.
[4] M. Gayler, *J. Iron Steel Inst.*, 115, 1927, p. 393.
[5] Arrivaut, *C. R. Soc. Sci. Phys. Nat.*, Bordeaux, 8 juin 1905.
[6] Bekier, *Int. Z. Metallogr.*, 7, 1914, p. 83.
[7] Siebe, *Z. anorg. Chem.*, 108, 1919, p. 161.
[8] Parravano et Perret, *Gaz. Chim. ital.*, 45 (1re série), 1923, p. 390.
[9] Wedekind et Veit, *Ber. dtsch. Chem.*, 44, 1911, p. 2665.
[10] Hilpert et Dieckmann, *Ber. dtsch. Chem.*, 44, 1911, p. 2831.
[11] Furst et Halla, *Zeits. f. Phys. Chem.*, 40, 1938, p. 285.
[12] R. Hocart et Ch. Guillaud, *C. R. Acad. Sc.*, 209, 1939, p. 443.
[13] P. Weiss, *Ann. de Phys.*, 27, 1932, p. 97.
[14] Bloch et G. Gentile, *Zeits. f. Phys.*, 70, 1931, p. 395.
[15] Van Vleck, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 1178.
[16] Mahajani, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 228, 1929, p. 63.
[17] R. Becker, *Theorie der Elektrizität*, II.
[18] Akulov, *Zeits. f. Phys.*, 57, 1929, p. 249.
[19] Mc Keehan, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 18.
[20] Powell, *Proc. Phys. Soc.*, 42, 1930, p. 390.
[21] Gottschalk, *Physics*, 6, 1935, p. 127, et *U. S. Bur. Mines, Reports Investigations*, n° 3268, 1935, p. 67 et 83.
[22] Sixtus et Tonks, *Phys. Rev.*, 37, 1921, p. 930; 39, 1932, p. 357; 43, 1933, p. 70, 931.
[23] Preisach, *Phys. Z.*, 33, 1932, p. 913.
[24] Arrivaut, *C. R. Soc. Sci. Phys. Nat.*, Bordeaux, 8 juin 1905.
[25] Williams, *Z. anorg. Chem.*, 55, 1907, p. 2.
[26] Oftedal, *Zeits. f. Phys. Chem.*, 128, 1927, p. 135.
[27] Ishiwara et Honda, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, 6, 1917, p. 9.
[28] Murakami et Hatta, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, 22, 1933, p. 88.
[29] Shimizu, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, 19, 1930, p. 44.
[30] *Strukturbericht*, d'Ewald et Hermann, Leipzig.
[31] *Strukturbericht*, 1913-1928, p. 142 et 765.
[32] Arrivaut, *C. R. Sci. Phys. Nat.*, Bordeaux, 22 juin 1905.
[33] Williams, *Z. anorg. Chem.*, 55, 1907, p. 24.
[34] Honda, *Ann. Physik.*, 32, 1910, p. 1023.
[35] Puschin, *J. russ. phys.-chim.*, 39, 1907, p. 901.

[36] Hanson, *J. Inst. Met.*, 56, 1935, p. 196.
[37] Arrivaut, *C. R. Soc. Sci. Phys. Nat.*, Bordeaux, 16 juillet 1908.
[38] Schœn, *Metallurgie*, 8, 1911, p. 739.
[39] Hilpert et Dieckmann, *Ber. dtsch. Chem.*, 44, 1911, p. 2378.
[40] Guertler, *Traité de Métallographie*, p. 826.
[41] Oftedal, *Z. Phys. Chem.*, 132, 1928, p. 206.
[42] Bates, *Phil. Mag.*, 7e série, 6, 1928, p. 593.
[43] *Strukturbericht*, 1933-1935.
[44] Steinaus et Gumlich, *V. dtsch. Phys.*, 17, 1915, p. 281.
[45] Steinaus, Kussmann et Schœn, *Phys., Z.*, 38, 1937, p. 777.
[46] Gans, *Ann. der Phys.*, 15, 1932, p. 28.
[47] Akulov, *Zeits. f. Phys.*, 67, 1931, p. 794.
[48] Néel, *Congrès de Magnétisme*, Strasbourg, 1939.
[49] Stoner, *Magnetism and Matter*, Methuen, London, 1934.
[50] Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic susceptibilities*, Claredon, Oxford, 1932.
[51] Hume-Rothery, *J. Inst. of Metal.*, 35, 1926, p. 313.
[52] R. Forrer, *J. de Phys.*, 4, 1933, p. 109.
[53] Mott, *Proc. Phys. Soc.*, 47, 1935, p. 571.
[54] Slatter, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 537 et 931.
[55] Farineau, *Ann. de Phys.*, xi, 10, 1938, p. 21.
[56] G. Foex, *J. de Phys.*, 9, 1938, p. 37.
[57] Chevenard, Rapport de P. Weiss au Congrès Solvay 1930, *L'anomalie de volume des ferromagnétiques* (Gauthier-Villars, 1932).
[58] L. Néel, *Ann. de Phys.*, 8, 1937, p. 237.
[59] F. Bloch, *Zeits. f. Phys.*, 74, 1932, p. 295.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I. — *Généralités* 3

1. Définitions et méthodes de mesure 3
2. Détermination de σ_{∞} 4
3. Étalonnages et erreurs expérimentales 5

CHAPITRE II. — *Nouveaux dispositifs expérimentaux et préparation des alliages.* 6

4. Alimentation de l'électro-aimant 6
5. Obtention des très basses températures 6
6. Préparation du manganèse 8
7. Préparation de l'arsenic 9
8. Préparation des alliages 10

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I. — *Alliages manganèse-bismuth* 13

9. Recherches antérieures 13
10. Préparation des alliages 13
11. Étude métallographique 15
12. Détermination de la structure par les rayons X 16
13. Étude du diagramme 16
14. Préparation de MnBi orienté 17
15. Étude magnétique suivant l'axe sénaire 19
16. Étude magnétique suivant une direction perpendiculaire à l'axe sénaire ... 21
17. Considérations générales sur les directions privilégiées de l'aimantation .. 23
18. Énergie magnétocristalline 24
19. Lois d'approche 30
20. Moment à saturation de l'alliage de titre atomique $\tau = 50\ \%$ 34
21. Phénomènes accompagnant l'irréversibilité du point de Curie 34

CHAPITRE II. — *Champ coercitif et magnétisme rémanent des alliages manganèse-bismuth* 38

22. Méthodes de mesure 38
23. Champ coercitif en fonction de la grosseur des grains 39

Pages.

24. De l'origine et de la valeur du champ coercitif 41
25. Influence de la température sur le magnétisme rémanent et le champ coercitif 42
26. Influence de l'orientation sur le magnétisme rémanent et le champ coercitif 45
27. Conclusions 48
28. Propriétés d'aimants 48

CHAPITRE III. — *Alliages manganèse-antimoine* 51

29. Travaux antérieurs 51
30. Préparation des alliages 51

Composé défini Mn^2Sb 51

31. Préparation et données cristallographiques 51
32. Étude magnétique suivant l'axe quaternaire 52
33. Étude magnétique suivant un axe binaire 54
34. Énergie magnétocristalline 57
35. Lois d'approche 62

Composé défini MnSb 64

36. Lois d'approche 65
37. Énergie magnétocristalline 67

Diagramme 67

38. Étude du diagramme des alliages manganèse-antimoine 67

CHAPITRE IV. — *Alliages manganèse-étain* 71

39. Travaux antérieurs 71
40. Préparation 71
41. Appareil à point de Curie 72
42. Lois d'approche 73
43. Points de Curie 77
44. Composé défini MnSn 77
45. Étude du diagramme 79

CHAPITRE V. — *Alliages manganèse-arsenic* 85

46. Travaux antérieurs 85
47. Préparation 85
48. Composé défini MnAs 85
49. Lois d'approche 89
50. Moments à saturation 91
51. Étude du diagramme 93

TROISIÈME PARTIE.

CHAPITRE I. — *Discussion des lois d'approche* 97

52. Loi d'approche en fonction de la température 97
53. Loi d'approche en fonction du champ 100

Pages.

CHAPITRE II. — *Essai d'interprétation du moment ferromagnétique* 101

I. — *Considérations générales* 101

54. Le ferromagnétisme du manganèse 101
55. Moment à saturation et état électronique 102

II. — *Essai d'interprétation des moments à saturation des combinaisons* MnAs, MnSb, MnBi 104

56. Relation entre les distances atomiques et le ferromagnétisme 104
57. Variation thermique de l'aimantation spontanée 105
58. Constante de Curie 107
59. Moment magnétique déduit des données paramagnétiques 108
60. Règles de Hume-Rothery 109
61. Conclusions 109
62. Différentes hypothèses possibles 110

III. — *Interprétation du moment à saturation des solutions solides du manganèse dans* MnSb *et* MnAs 113

IV. — *Interprétation du moment à saturation du composé défini* Mn^2Sb. 115

CHAPITRE III 118

63. Relation entre les points de Curie et les interactions 118
64. De la disparition de l'aimantation spontanée de MnAs 119

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS 121

BIBLIOGRAPHIE 123

ERRATA.

Page 85, en bas de page, *au lieu de* $c = 3{,}69$ Å *lire* $c = 5{,}69$ Å.

Page 86, 2e et 3e lignes, *au lieu de* Bi *lire* As.

Page 98, 27e ligne, *au lieu de*

$$\sigma_T = \sigma_0(1 - AT^2 - B'T^4 + B'T^4 + \dots)$$

lire

$$\sigma_T = \sigma_0(1 - AT^2 - B'T^4 + \dots).$$

Page 104, dernière ligne, *au lieu de* Mn Bi... 3,02 *lire* Mn Bi.... 3,06.

Page 108, 9e 10e et 11e lignes, *au lieu de* « Dans cette formule... » *lire* : Pour déterminer la constante de Curie atomique, il faut remplacer k par R, et n désigne alors le nombre de porteurs de moment cinétique j, μ_B étant le magnéton de Bohr $\left(n = \frac{3{,}53}{3} = 1{,}18 \text{ pour } j = \frac{3}{2}\right)$.

Page 119, dernière colonne du Tableau et dernière ligne, *au lieu de* 3,02 *lire* 3,06.

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Ordre et désordre dans les alliages métalliques.

Vu et approuvé :

Clermont, le 2 décembre 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. DANJON.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont, le 3 décembre 1942.

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg,

A. TERRACHER.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
116871 Quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
116871 Quai des Grands-Augustins, 55.